

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**AVALIAÇÃO DE PROCESSO ANAERÓBIO EM DUAS FASES
TRATANDO EFLUENTE DE CURTUME**

LADEMIR LUIZ BEAL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, Dezembro de 1995

À memória de meu pai,
Telvino Roque Beal

APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos, que de uma forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho, e em especial:

ao professor Luiz Olinto Monteggia, pela eficiente orientação desta pesquisa e apoio durante todo o transcorrer do curso e do trabalho de conclusão.

aos professores do Setor de Saneamento Ambiental pelo apoio, sugestões e incentivo na realização desta Dissertação.

à professora Carmen Maria Barros de Castro pelas sugestões e incentivo.

à professora Hedy Hofmann pelos trabalhos de tradução.

às funcionárias da biblioteca pela eficiência e boa vontade no atendimento sempre prestativo.

aos motoristas do IPH sempre prestativos nas coletas de amostras.

ao Químico Marcelo Gonçalves pelo apoio nas análises químicas.

aos funcionários do laboratório do setor de Saneamento Ambiental pela dedicação com que

auxiliaram nas análises.

à estagiária hidrotécnica Claudia Hoerlle pela colaboração para o bom funcionamento da estação piloto.

aos diretores do Curtume Bühler pela oportunidade de realizar esta pesquisa, incentivo e apoio na parte de infraestrutura em especial ao senhor Sérgio Arnaldo Klein que sempre esteve presente.

à técnica-química Agnes Feldmann Goetz pelo incansável apoio nas análises efetuadas no laboratório do Curtume Bühler.

à memória de meu amigo Leopoldo Eurico Krug pelo incentivo e dedicação com que apoiou este trabalho.

aos funcionários dos setores de tratamento de efluentes, oficina e demais setores do Curtume Bühler.

à minha esposa Neiva e minhas filhas Júlia e Luiza pela paciência nas horas que faltei, pelo incentivo e compreensão para a finalização deste trabalho. A elas o meu amor e meu eterno agradecimento.

RESUMO

Esta pesquisa teve por objetivo avaliar a viabilidade de emprego do processo anaeróbio em duas fases, para tratar efluentes de um curtume completo (ribeira e acabamento).

Os estudos experimentais foram desenvolvidos mediante o emprego de uma estação piloto projetada para operar em duas fases: a 1ª fase, acidogênica e a 2ª fase, metanogênica. A fase acidogênica foi desenvolvida em um reator de mistura completa. O reator metanogênico na sua parte inferior foi projetado para ter um comportamento de manto de lodo de fluxo ascendente (UASB) e na parte superior houve um preenchimento com um meio suporte (anéis Pall) de poli-propileno para formar um biofilme aderido a este meio suporte e assim proporcionar uma melhor performance da fase metanogênica na eventualidade de ocorrência de sobrecargas tóxicas.

No reator acidogênico foi inoculado biomassa proveniente do descarte de lodo do sistema de lodos ativados do próprio curtume. A "partida" do reator metanogênico foi realizada com inóculo, apresentando boa atividade metanogênica, proveniente de um reator anaeróbio de manto de lodo com fluxo ascendente (UASB) tratando efluentes de uma fábrica de gelatina. Esta biomassa do reator metanogênico sofreu alteração no seu aspecto físico, que passou de granular para floculenta no decorrer do experimento. Esta alteração mostrou-se mais acentuada ao longo do reator, possivelmente pela maior sedimentabilidade da biomassa granular.

No decorrer do experimento foram testados tempos de retenção hidráulico de 41h, 27,3h e 20,5h com eficiências (remoção de DQO_{total}) de 51,97%, 49,66% e 39,97%, respectivamente. Elevadas concentrações de sulfeto foram detectadas na saída do reator metanogênico, porém não foi encontrada uma boa correlação ($r = 0,20$) entre concentração de sulfeto e a porcentagem de remoção de DQO_{total} .

Foi avaliada a hidrólise e acidificação no reator acidogênico, tendo como resultado de hidrólise 44,64%, 14,24% e 22,55% para tempos de retenção hidráulico, no reator acidogênico de 14h, 9,33h e 7h, para 1ª, 2ª e 3ª etapas, respectivamente. A redução de sulfato foi avaliada para as três etapas tendo como resultados, 78,26%, 68,32% e 59,98%. Foram monitorados parâmetros como alcalinidade (bicarbonato livre e total), ácidos graxos voláteis, sulfeto, cromo total, sódio, temperatura, pH e atividade metanogênica.

A estabilidade do reator metanogênico foi afetada pelo choque de pH e cromo ocasionado por vazamento acidental do banho de cromo para curtimento. As relações entre os parâmetros Ácidos Voláteis e Alcalinidade Bicarbonato Total (AV/AT) e também entre

Alcalinidade Bicarbonato Livre e Alcalinidade Bicarbonato Total (AI/AP) não voltaram aos níveis da 1ª etapa, sofrendo oscilações de acordo com a composição do substrato.

O processo, em duas fases, mostrou-se eficiente quanto a remoção de cromo no sistema, redução de sulfato, hidrólise e acidificação. A remoção de cromo na fase acidogênica foi de 18,84%, 47,99% e 58,09% para a 1ª, 2ª e 3ª etapa, respectivamente. Isto demonstra que o aumento da taxa de aplicação superficial no sedimentador da fase acidogênica não afetou a remoção de cromo. O reciclo, no reator acidogênico, utilizado na 1ª etapa, pode ter sido responsável pela baixa remoção de cromo pois aumentou o Tempo de Retenção Celular, propiciando um tempo maior de contato entre a biomassa e o metal, favorecendo a biossorção.

ABSTRACT

The purpose of this study was to assess the feasibility of using the two-phase anaerobic process for full treatment of tannery effluents (beam house and dyeing).

The experimental studies were performed using a pilot plant designed for two-phase operation: the first acidogenic and the second, methanogenic. The acidogenic phase was developed in a complete mixture reactor. The methanogenic reactor in the lower part was designed to behave as an upflow anaerobic sludge blanket (UASB), and in the upper part filling occurred by ancillary medium (Pall rings) of polypropylene to form a biofilm which adheres to this support medium, and thus, provides better performance in the methanogenesis phase when toxic overload occurs.

Biomass of discarded sludge from the activated sludge of the tannery itself was inoculated in the acidogenic reactor. The methanogenic reactor was started up using an inoculum with good methanogenic activity, from an UASB reactor treating gelatin plant effluent. The physical aspect of the biomass from the methanogenic reactor changed from granular to floccular during the experiment. This change was increasingly noticeable throughout the reactor, possibly due to the greater sedimentability of the granular biomass.

Hydraulic retention time of 41h, 27,33h and 20,5h were tested, during the experiment with efficiencies (COD total removal) of 51,97%, 49,66% and 39,97%; respectively. High sulphide concentration were detected at the outlet of the methanogenic reactor, but no good correlation ($r = 0,20$) was found between sulphide concentration and percentage removal of COD total.

Hydrolysis and acidification were assessed in the acidogenic reactor; the result of hydrolysis was 44,64%, 14,24% and 22,55% for hydraulic retention times in the acidogenic reactor of 14h, 9,33h and 7h for the first, second and third stages respectively. Sulphate reduction was assessed for the 3 stages, resulting in 78,26%, 68,32% and 59,98%. Parameters such as alkalinity (free and total bicarbonate), volatile fatty acids, Sulphide, Chromium, Sodium, Temperature, pH and methanogenic activity were monitored.

Stability of the methanogenic reactor was affected by the pH and Chromium shock due to accidental leakage from the chromium tanning bath. Ratios between parameters VFA/TA and AI/AP did not return to the first stage levels and fluctuated according to substrate composition.

The two-phases process proved effective in chromium removal from the system, sulphate, reduction, hydrolysis and acidification. Chromium removal in the acidogenic phase was 18,84%, 47,99% and 58,09% for first, second and third stage, respectively. This shows that the

increased of superficial application rate in the acidogenic phase sedimentation basin did not affect chromium removal. The recycle in the acidogenic reactor used during the first stage could have been responsible for the low chromium removal, since it increase the celular retention time, allowing greater contact time between the biomass and the metal thus favoring biosorption.

SUMÁRIO

	Página
APRESENTAÇÃO E AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvii
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	02
2.1. Gerais	02
2.2. Específicos	02
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
3.1. Bioquímica e Microbiologia da Digestão Anaeróbia	03
3.1.1.- 1. Hidrólise de Biopolímeros	03
3.1.1.1.-1.a. Hidrólise de Proteínas	05
3.1.1.2.-1.b. Hidrólise de Carboidratos	06
3.1.1.3.-1.c. Hidrólise de Lipídios	06
3.1.2.- 2. Fermentação de Aminoácidos e Açúcares	07
3.1.3.- 3. Oxidação Anaeróbia de Ácidos Graxos de Cadeia Longa e Álcoois	08
3.1.4.- 4. Oxidação Anaeróbia de Produtos Intermediários (Propionato e Butirato)	09
3.1.5.- 5 e 6. Metanogênese	09
3.2. Bactérias Redutoras de Sulfato	12
3.3. Interação de Bactérias Redutoras de Sulfato e Bactérias Metanogênicas	14
3.4. Nutrientes para Processos Anaeróbios	19
3.5. Tipos de Reatores e Processos Anaeróbios	19
3.5.1. Reatores	19

3.5.2. Processos	24
3.6. Parâmetros de Controle dos Processos Anaeróbios	26
3.6.1. Temperatura	26
3.6.2. pH	27
3.6.3. Alcalinidade	28
3.6.4. Ácidos Voláteis	29
3.6.5. Produção e Composição dos Gases	30
3.6.6. Remoção de Matéria Orgânica	30
3.7. Efluente de Curtume e sua Toxicidade	31
3.7.1. Processo de Curtimento	31
3.7.2. Efluente de Curtume	35
3.7.3. Tratamento Anaeróbio em Efluentes de Curtume	36
3.8. Toxicidade de Efluentes de Curtume para Processos Anaeróbios	37
3.8.1. Sódio e Cálcio	37
3.8.2. Taninos	37
3.8.3. Cromo	38
3.8.4. Sulfato e Sulfeto	41
4. METODOLOGIA	44
4.1. Estação Piloto	45
4.1.1. Localização	45
4.1.2. Descrição da Estação Piloto	46
4.1.3. Reator Metanogênico	48
4.2. Inóculo	50
4.3. Características Operacionais	50
4.3.1. Temperatura	50
4.3.2. pH	50
4.3.3. Tempo de Residência Hidráulica (TRH) e Carga Orgânica	51
4.3.4. Produção de Gás	52
4.3.5. Balanço de Massa para Cromo, Sulfato e Sulfeto	52
4.3.5.1. Balanço de Massa em Relação ao Cromo	52
4.3.5.2. Balanço de Sulfato	54
4.3.6. Cálculo da % de Hidrólise e Acidificação no Reator Acidogênico	55

4.3.7. Avaliação da Redução de Sulfato no Reator Acidogênico	56
4.4. Análises	57
4.4.1. Parâmetros	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. Introdução	59
5.1.1. 1ª Etapa	59
5.1.2. 2ª Etapa	60
5.1.3. 3ª Etapa	61
5.2. Processo de Redução de Sulfato	62
5.2.1. Redução de Sulfato no Reator Acidogênico	62
5.2.2. Avaliação da Redução de Sulfato no Reator Acidogênico	63
5.2.3. Redução de Sulfato no Reator Metanogênico	65
5.3. Remoção de Cromo	67
5.3.1. Remoção de Cromo na Fase Acidogênica	67
5.3.2. Remoção de Cromo no Reator Metanogênico	69
5.4. Comportamento da Biomassa	71
5.5. Hidrólise e Acidificação no Reator Acidogênico	75
5.6. Avaliação do Reator Metanogênico	82
5.7. Produção de Gás	96
6. CONCLUSÕES	98
7. RECOMENDAÇÕES	102
8. BIBLIOGRAFIA	103
9. ANEXOS	
ANEXO 1 RESULTADOS E ANÁLISES	A.1
ANEXO 2 TÉCNICAS ANALÍTICAS	
A.1. ÁCIDOS VOLÁTEIS POR TITULOMETRIA	A.60
A.2. ÁCIDOS VOLÁTEIS VIA CROMATOGRAFIA GASOSA	A.62
A.3. ATIVIDADE METANOGENICA	A.64

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 Hidrólise de biopolímeros sob condições anaeróbias	7
Tabela 3.2 Características de bactérias metanogênicas	11
Tabela 3.3 Comparação de produção de biomassa em estudos de redução de sulfetos	13
Tabela 3.4 Parâmetros cinéticos para utilização de H ₂ por BRS e BPM	16
Tabela 3.5 Parâmetros cinéticos para utilização de acetato por BRS e BPM	17
Tabela 3.6 Comparação entre produção de energia para redução de sulfato e biometanação	17
Tabela 3.7 Produção de S ⁻² a partir de vários substratos durante digestão anaeróbia, com culturas mistas, de efluentes com alta concentração de sulfato	18
Tabela 3.8 Comparação entre os vários tipos de reatores	23
Tabela 3.9 Comparação entre processos aneróbios de uma e duas fases	26
Tabela 3.10 Interação entre metais e biomassa anaeróbia	40
Tabela 4.1 Caracterização do efluente	44
Tabela 4.2 Dimensões da estação piloto	47
Tabela 4.3 Características do inóculo	50

Tabela 4.4	Carga Orgânica	52
Tabela 4.5	Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas	58
Tabela 5.1	Dados operacionais médios	59
Tabela 5.2	Resultados médios de sulfato e sulfeto	62
Tabela 5.3	Dados sobre redução de sulfato no reator acidogênico	64
Tabela 5.4	Remoção de cromo	68
Tabela 5.5	Dados médios de SST e SSV	73
Tabela 5.6	SSV e SST no reator metanogênico	74
Tabela 5.7	Valores médios de hidrólise e acidificação no reator acidogênico	76
Tabela 5.8	Concentração média de ácido acético, propiônico e butírico	80
Tabela 5.9	Valores de Acidificação no reator acidogênico	81
Tabela 5.10	Dados médios de C.O. e DQO/SO ₄ ⁻² da 1ª etapa	85
Tabela 5.11	Dados operacionais médios da 1ª etapa	85
Tabela 5.12	Dados médios de C.O. e DQO/SO ₄ ⁻² da 2ª etapa	88
Tabela 5.13	Dados operacionais médios da 2ª etapa	89
Tabela 5.14	Dados operacionais médios da 3ª etapa	92
Tabela 5.15	Dados médios sobre produção de gás	97

Tabela A.1 Resultados de análise da alimentação à estação piloto, na 1ª etapa	A1
Tabela A.2 Resultados de análises da saída do reator acidogênico, na 1ª etapa	A2
Tabela A.3 Resultados de análises da saída do sedimentador do reator acidogenico, na 1ª etapa	A3
Tabela A.4 Resultados de análises da saída do reator metanogênico, na 1ª etapa	A4
Tabela A.5 Resultados de análises no descarte de lodo do sedimentador, na 1ª etapa	A5
Tabela A.6 Resultados de análise da alimentação da estação piloto, na 2ª etapa	A6
Tabela A.7 Resultados de análises da saída do reator acidogênico, na 2ª etapa	A7
Tabela A.8 Resultados de análises da saída do sedimentador do reator acidogênico, na 2ª etapa	A8
Tabela A.9 Resultados de análises da saída do reator metanogênico, na 2ª etapa	A9
Tabela A.10 Resultados de análises no descarte de lodo do sedimentador, na 2ª etapa	A10
Tabela A.11 Resultados de análise da alimentação a estação piloto, na 3ª etapa	A11
Tabela A.12 Resultados de análises da saída do reator acidogênico, na 3ª etapa	A12
Tabela A.13 Resultados de análises da saída do sedimentador do reator acidogênico, na 3ª etapa	A13
Tabela A.14 Resultados de análises da saída do reator metanogênico, na 3ª etapa	A14
Tabela A.15 Resultados de análises no descarte de lodo do sedimentador, na 3ª etapa	A15

Tabela A.16	Avaliação estatística da remoção percentual de cromo na fase acidogênica	A.16
Tabela A.17	Avaliação estatística da remoção percentual de cromo no reator metanogênico	A.17
Tabela A.18	Avaliação estatística da acumulação de cromo no reator metanogênico	A.18
Tabela A.19	Avaliação estatística da concentração de sulfato na alimentação do reator acidogênico	A.19
Tabela A.20	Avaliação estatística da redução de sulfato no reator acidogênico	A.20
Tabela A.21	Avaliação estatística da concentração de sulfato na alimentação do reator metanogênico	A.21
Tabela A.22	Avaliação estatística da redução de sulfato no reator metanogênico	A.22
Tabela A.23	Avaliação da significância da carga hidráulica na percentagem de redução de sulfato no reator acidogênico	A.23
Tabela A.24	Avaliação da significância da carga hidráulica na percentagem de redução de sulfato no reator metanogênico	A.24
Tabela A.25	Avaliação da significância da carga hidráulica na percentagem de redução de sulfato na estação piloto	A.25
Tabela A.26	Avaliação estatística da concentração de sulfetos na saída do reator metanogênico	A.26
Tabela A.27	Avaliação estatística da concentração de H ₂ S na saída do reator metanogênico	A.27
Tabela A.28	Avaliação estatística da razão DQO/Sulfato na alimentação do reator metanogênico	A.28

Tabela A.29	Avaliação estatística da porcentagem de remoção da DQO total no reator metanogênico	A.29
Tabela A.30	Avaliação estatística da porcentagem de remoção da DQO total na estação piloto	A.30
Tabela A.31	Avaliação estatística da carga orgânica no reator metanogênico	A.31
Tabela A.32	Avaliação estatística da razão AV/AT no reator metanogênico	A.32
Tabela A.33	Avaliação estatística da estabilidade do reator metanogênico pelo método de Ripley	A.33

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 Esquema de reação proposto para digestão anaeróbia de lodo doméstico	4
Figura 3.2 Diagrama esquemático da fermentação de particulados	5
Figura 3.3 Esquema simplificado para redução dissimilatória de sulfato	12
Figura 3.4 Tipos básicos de reatores utilizados em processos anaeróbios	20
Figura 3.5 Fluxograma simplificado das operações de curtimento	31
Figura 3.6 Fluxograma simplificado das operações de acabamento	34
Figura 3.7 Influência do valor de pH sobre o equilíbrio do sulfeto na água	42
Figura 4.1 Esquema da estação piloto (sem escala)	47
Figura 4.2 Esquema do reator metanogênico (sem escala)	48
Figura 4.3 Esquema da estação piloto para o balanço de massa (sem escala)	53
Figura 5.1 Gráfico mostrando o sulfato consumido na 1ª etapa	66
Figura 5.2 Gráfico mostrando o sulfato consumido na 2ª etapa	66
Figura 5.3 Gráfico mostrando o sulfato consumido na 3ª etapa	67

Figura 5.4	Gráfico mostrando a remoção de cromo na 1ª etapa	70
Figura 5.5	Gráfico mostrando a remoção de cromo na 2ª etapa	70
Figura 5.6	Gráfico mostrando a remoção de cromo na 3ª etapa	71
Figura 5.7	Gráfico da DQO hidrolisada no reator acidogênico na 1ª etapa	79
Figura 5.8	Gráfico da DQO hidrolisada no reator acidogênico na 2ª etapa	79
Figura 5.9	Gráfico da DQO hidrolisada no reator acidogênico na 3ª etapa	80
Figura 5.10	Gráfico da % remoção DQO _i e concentração de H ₂ S no reator metanogênico -1ª etapa	84
Figura 5.11	Gráfico da % remoção DQO _b , C.O. e razão DQO/SO ₄ ⁻² no reator metanogênico -1ª etapa	84
Figura 5.12	Gráfico mostrando remoção de DQO _f no reator metanogênico - 1ª etapa	86
Figura 5.13	Gráfico da % remoção DQO _i e concentração de H ₂ S no reator metanogênico -2ª etapa	90
Figura 5.14	Gráfico da % remoção DQO _b , C.O. e razão DQO/SO ₄ ⁻² no reator metanogênico -2ª etapa	90
Figura 5.15	Gráfico mostrando remoção de DQO _f no reator metanogênico - 2ª etapa	91
Figura 5.16	Gráfico da % remoção DQO _i e concentração de H ₂ S no reator metanogênico -3ª etapa	93
Figura 5.17	Gráfico da % remoção DQO _b , C.O. e razão DQO/SO ₄ ⁻² no reator metanogênico -3ª etapa	95

Figura 5.18 Gráfico mostrando remoção de DQO_f no reator metanogênico - 3ª etapa	95
Figura A.1 Gráfico mostrando variação de pH na 1ª etapa	A.34
Figura A.2 Gráfico mostrando variação de pH na 2ª etapa	A.35
Figura A.3 Gráfico mostrando variação de pH na 3ª etapa	A.36
Figura A.4 Gráfico mostrando variação de pH no reator metanogênico	A.37
Figura A.5 Gráfico mostrando alcalinidade bicarbonato total na 1ª etapa	A.38
Figura A.6 Gráfico mostrando alcalinidade bicarbonato total na 2ª etapa	A.39
Figura A.7 Gráfico mostrando alcalinidade bicarbonato total na 3ª etapa	A.40
Figura A.8 Gráfico mostrando alcalinidade bicarbonato livre na 1ª etapa	A.41
Figura A.9 Gráfico mostrando alcalinidade bicarbonato livre na 2ª etapa	A.42
Figura A.10 Gráfico mostrando alcalinidade bicarbonato livre na 3ª etapa	A.43
Figura A.11 Gráfico mostrando ácidos voláteis na 1ª etapa	A.44
Figura A.12 Gráfico mostrando ácidos voláteis na 2ª etapa	A.45
Figura A.13 Gráfico mostrando ácidos voláteis na 3ª etapa	A.46
Figura A.14 Gráfico mostrando variação de ácido acético	A.47
Figura A.15 Gráfico mostrando variação de ácido propiônico	A.48
Figura A.16 Gráfico mostrando variação de ácido butírico	A.49

Figura A.17 Gráfico mostrando razão AV/AT e AI/AP ao longo do tempo	A.50
Figura A.18 Gráfico mostrando a remoção de DQO total na 1ª etapa	A.51
Figura A.19 Gráfico mostrando a remoção de DQO total na 2ª etapa	A.52
Figura A.20 Gráfico mostrando a remoção de DQO total na 3ª etapa	A.53
Figura A.21 Gráfico mostrando a remoção de DQO filtrada na 1ª etapa	A.54
Figura A.22 Gráfico mostrando a remoção de DQO filtrada na 2ª etapa	A.55
Figura A.23 Gráfico mostrando a remoção de DQO filtrada na 3ª etapa	A.56
Figura A.24 Gráfico mostrando a redução de sulfato na 1ª etapa	A.57
Figura A.25 Gráfico mostrando a redução de sulfato na 2ª etapa	A.58
Figura A.26 Gráfico mostrando a redução de sulfato na 3ª etapa	A.59

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AB - Alcalinidade bicarbonato
- Ac - Área da base do cone
- AI - Alcalinidade titulada entre pH 5,75 e 4,3
- AP - Alcalinidade parcial titulada em pH 5,75
- Ap - Área de passagem
- Ar - Área do reator transversal ao fluxo
- AT - Alcalinidade total
- AV - Concentração de ácidos voláteis
- $[AV]_a$ - Concentração de ácidos voláteis na alimentação do reator acidogênico
- $[AV]_e$ - Concentração de ácidos voláteis na saída do reator acidogênico
- B - Processo biosulfid
- BF - Crescimento de biomassa fixada em meio suport
- BPM - Bactérias produtoras de metano
- BRS - Bactérias redutoras de sulfato
- BS - Crescimento sem biomassa suspensa
- CNTP - Condição normal de temperatura e pressão
- CO - Carga orgânica aplicada
- CORAc - Carga orgânica aplicada ao reator acidogênico
- CORM - Carga orgânica aplicada ao reator metanogênico
- $[Cr]_a$ - Concentração de cromo na alimentação do reator acidogênico
- $[Cr]_d$ - Concentração de cromo no lodo descartado
- $[Cr]_{em}$ - Concentração de cromo na saída do reator metanogênico
- $[Cr]_{es}$ - Concentração de cromo na entrada do reator metanogênico
- Dc - Diâmetro da base do cone
- DQO - Demanda química de oxigênio
- DQO_{fa} - DQO filtrada na alimentação do reator acidogênico
- DQO'_{fa} - DQO filtrada determinada por análise na saída do reator acidogênico
- DQO_{fe} - DQO filtrada na saída do reator acidogênico
- DQO_{hid} - DQO hidrolisada
- $DQO_{part.}$ - DQO particulada

DQO_t - DQO total
DQO_{te} - DQO total na entrada do reator acidogênico
DQO/SO₄⁻² - Razão entre concentração de DQO e concentração de SO₄⁻²
Dr - Diâmetro do reator
ETE - Estação de tratamento de efluentes
FA - Filtro anaeróbio
h - Altura da lâmina de água no interior da proveta em relação ao nível de água
ho - Pressão atmosférica em coluna de água
K - Taxa de consumo de sulfato
Kd - Taxa de decaimento de biomassa
Km - Constante que representa metade da velocidade de consumo de acetato ou H₂
Ks - Concentração de substrato correspondente a metade da taxa específica máxima de remoção de substrato
ML - Reator de manto de lodo
Q - Vazão de alimentação
Q_d - Vazão de descarte de lodo
Q_e - Vazão na saída do reator acidogênico
Q_{em} - Vazão na saída do reator metanogênico
Q_{es} - Vazão na saída do sedimentador
Q_r - Vazão de reciclo
R₁ - Razão DQO/SO₄⁻²
R₂ - Razão DQO/N_{total}
[SO₄⁻²]_a - Concentração de sulfato na saída do reator acidogênico
[SO₄⁻²]_e - Concentração de sulfato na entrada do reator acidogênico
Sr_e - Sulfato reduzido no reator acidogênico
SST - Sólidos suspensos totais
SSV - Sólidos suspensos voláteis
ST - Sólidos totais
SV - Sólidos voláteis
SVT - Sólidos voláteis totais
T - Temperatura
t - Tempo de retenção hidráulico
TRC - Tempo de retenção celular

- TRH** - Tempo de retenção hidráulico
- UASB** - Anglicismo para designar reator anaeróbio de manto de lodo com fluxo ascendente
(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
- V_a** - Volume lido na proveta
- V_{asc}** - Velocidade ascensional
- V_m** - Taxa máxima específica para consumo de acetato ou H₂
- V_o** - Volume corrigido
- V_p** - Velocidade de passagem entre o separador gás-líquido-sólido e a parede do reator metanogênico
- V_r** - Volume total do reator
- X** - concentração afluente de Cromo, sulfato
- X_d** - Concentração no lodo descartado de cromo, sulfato
- X_c** - Concentração na saída do reator acidogênico de cromo, sulfato
- X_{cm}** - Concentração na saída do reator metanogênico de cromo, sulfato
- X_{cs}** - Concentração na saída do sedimentador de cromo, sulfato
- X_r** - Cocentração no reciclo de cromo, sulfato
- Y** - Coeficiente de produção de biomassa
- %DQO REM.** - Percentagem de DQO removida
- ΔG** - Energia livre de Gibbs
- μ_{max}** - Taxa máxima de crescimento específico

1. INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo a atividade da indústria curtumeira tem sido relacionada com poluição do meio ambiente, principalmente de corpos hídricos, seja pelo despejo de seus efluentes líquidos ou disposição final de seus resíduos sólidos. Para minimizar esta carga poluidora é usual um tratamento destes resíduos, a custos relativamente elevados, visando atingir os padrões de emissão exigidos pelos órgãos ambientais.

Os sistemas mais utilizados para depuração dos efluentes líquidos são os processos aeróbios que trabalham com baixa carga orgânica. Nestes processos as cargas orgânicas variam entre 0,1 a 0,5 Kg DBO₅/m³.d, o tempo de detenção hidráulica é de 1 a 3 dias e a potência dispendida para aeração situa-se entre 0,7 a 1,3 kW.h/Kg DBO₅ tratada. Estes processos aeróbios, apesar de sua eficiência, necessitam de muita energia, complemento de nutrientes (em alguns casos) e têm uma alta produção de excesso de lodos.

Os processos anaeróbios, em contraste com os processos aeróbios, necessitam de pouca energia, pouca quantidade de nutrientes e produzem pequena quantidade de excesso de lodos.

Com o desenvolvimento de reatores anaeróbios de alta taxa, estes processos tornaram-se atraentes, pois propiciam baixo tempo de retenção hidráulica tornando as unidades mais compactas e reduzindo os custos de implantação. A toxicidade de alguns compostos e/ou íons presentes em determinados tipos de efluentes ainda é o grande obstáculo à aplicação de processos anaeróbios a uma variada gama de indústrias, como por exemplo, a indústria curtumeira.

Entretanto, com o avanço do conhecimento no campo microbiológico e bioquímico de sistemas anaeróbios, as atenções voltaram-se para os problemas de toxicidade. Diversas pesquisas têm sido realizadas em laboratórios com efluentes sintéticos, onde são estudados os efeitos de substâncias tóxicas isoladamente. Porém, há ainda uma carência em termos de respostas para efluentes reais que apresentam estas substâncias, como são os efluentes de curtume. Os compostos tóxicos mais importantes referentes aos curtumes são Cr⁺³, S⁻², Ca⁺², tanantes, anilinas e SO₄⁻² devido a redução para S⁻² (em ambiente anaeróbio).

É usual, em curtumes modernos, utilizar técnicas de reutilização de banhos (remolho, caleiro, píquel), recuperação de cromo (curtimento), curtimento com cromo autoesgotante e a otimização de banhos (curtimento no banho de píquel), desencalagem com CO₂, entre outras técnicas. Com isso houve um decréscimo significativo na carga orgânica a ser tratada, porém o custo do tratamento ainda representa de 2 a 4% do custo final da fabricação de couros.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

Avaliar o desempenho do processo anaeróbio aplicado em efluente de curtume em condições reais, mediante o emprego de um reator híbrido (Manto de Lodo + Filtro Anaeróbio) precedido de uma fase acidogênica, em escala piloto.

2.2. Específicos

- 1- Estudar o efeito da separação de fases (acidogênica e metanogênica) sobre a eficiência do processo anaeróbio.
- 2- Avaliar a eficiência do processo a diferentes cargas orgânicas e hidráulicas.
- 3- Estudar os fatores de inibição existentes no efluente e sua possível ação sobre a eficiência do processo.
- 4- Avaliar a separação de fases na remoção de cromo e redução de SO_4^{-2} , objetivando diminuir a toxicidade destes no processo.
- 5- Verificar a estabilidade do reator metanogênico a diferentes cargas hidráulicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bioquímica e Microbiologia da Digestão Anaeróbia

Nas décadas de 50 e 60, pouco era conhecido a respeito das rotas de degradação anaeróbia. Em termos de microbiologia muitas espécies eram desconhecidas e sabia-se que havia duas etapas: a formação de ácidos (liquefação + fermentação) e a formação de gases (gaseificação). Com o desenvolvimento do conhecimento das reações bioquímicas, o processo anaeróbio foi dividido em três grandes etapas: hidrólise, acidogênese e metanogênese (Toerien e Hatting, 1969). Atualmente sabe-se que seis diferentes etapas são identificadas na degradação de material orgânico particulado a metano, como apresentadas na figura 3.1. São eles:

1. Hidrólise de Biopolímeros

1.a. Hidrólise de Proteínas

1.b. Hidrólise de Carbohidratos

1.c. Hidrólise de Lipídios

2. Fermentação de Aminoácidos e Açúcares

3. Oxidação Anaeróbia de Ácidos Graxos de Cadeia Longa e Álcoois

4. Oxidação Anaeróbia de Produtos Intermediários (tais como ácidos voláteis, com exceção do acetato)

5. Conversão de Acetato a Metano

6. Conversão de Hidrogênio a Metano

3.1.1. - 1. Hidrólise de Biopolímeros

O processo de degradação de matéria orgânica complexa inicia-se com a hidrólise dos biopolímeros particulados como proteínas, carboidratos e lipídios. As bactérias responsáveis pela hidrólise destes biopolímeros não conseguem absorvê-los, por isso valem-se de enzimas liberadas para o meio externo que degradam estas macromoléculas em seus componentes básicos ou polímeros solúveis. Enzimas como celobiase, protease e amilase foram identificadas e quantificadas em digestores anaeróbios. Com este estudo foi comprovado que a atividade enzimática reali-

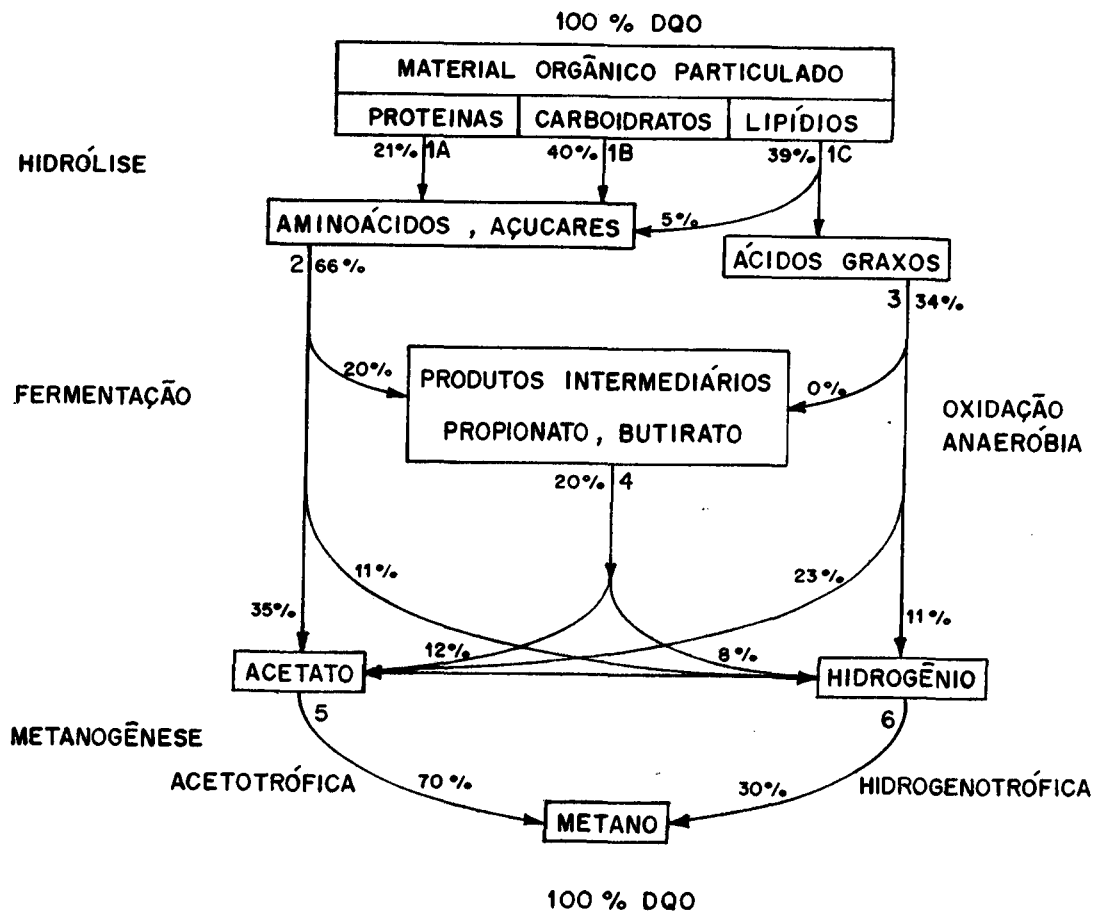


Figura 3.1. Esquema de reação proposto para digestão anaeróbica de lodo doméstico.

FONTE: Gujer e Zehnder, 1983

cinética da hidrólise, em termos globais é considerada como sendo de 1ª ordem. Esta cinética de 1ª ordem foi definida como uma expressão empírica que reflete os efeitos cumulativos de todos os processos microbianos que ocorrem nesta etapa (Ferguson e Eastman, 1981). Diversos fatores afetam a hidrólise, como a composição da massa particulada (teor de lipídios, proteínas e carboidratos) e sua relação superfície/volume fazendo com que determinado substrato tenha uma taxa de degradação maior ou menor que outro substrato. A tabela 3.1. apresenta valores de taxa de hidrólise aparente de diversos substratos a diferentes temperaturas. É evidenciado que a taxa de

hidrólise varia, também, de acordo com o microorganismo e/ou enzima envolvida. A forma como o substrato se apresenta e todos os fatores citados determinam as características do ecossistema em um reator anaeróbio. O processo fermentativo pode ser apresentado da seguinte forma:

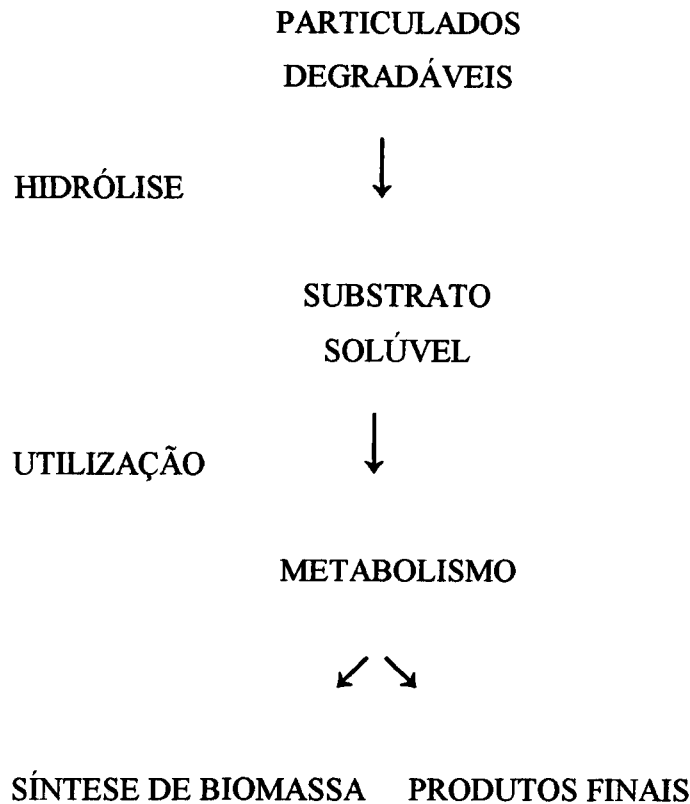


Figura 3.2. Diagrama esquemático da fermentação de particulados.

FONTE: Ferguson e Eastman, 1981

3.1.1.1.-1.a. Hidrólise de Proteínas

As proteínas são hidrolizadas por enzimas extracelulares, chamadas proteases e peptidases, em substratos solúveis como polipeptídeos, oligopeptídeos e aminoácidos. Estas unidades são, então, capazes de serem metabolizadas, desde que possam penetrar a parede celular das bactérias. A utilização destas subunidades protéicas é característica de muitas bactérias, porém a atividade hidrolítica (protease) é restrita a um número pequeno destas. Estudo realizado por Hattingh *et al.* (1967), mostrou que a atividade das enzimas proteolíticas na digestão de lodos era suficiente para hidrolisar mais do que 50 vezes a alimentação diária de proteína. Fatores como solubilidade, tipo

do grupo funcional, estrutura terciária e pH afetam a taxa de degradação das proteínas (McInerney, 1988 *apud* Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991). Hidrólise e fermentação usualmente são realizadas por diferentes grupos de bactérias como, por exemplo, *Proteus vulgaris* e *Clostridium sp.*

3.1.1.2-1.b. Hidrólise de Carboidratos

Os carboidratos são hidrolisados a polissacarídeos, oligossacarídeos, glucose, hexoses e pentoses por enzimas extracelulares tais como celulase, amilase, hemicelulase e xilanase. Os organismos envolvidos são fungos, *Clostridium sp.*, *Acetovibrio celuliticus* entre tantos outros. A taxa aparente de hidrólise, com exceção da hidrólise de celulose, é a mais alta quando comparada com proteínas e lipídios.

Estudos realizados por O'Rourke (1968) mostraram que a degradação de celulose a 20°C e 25°C ajusta-se a uma taxa de 1ª ordem, porém com os resultados a 35°C isto não ocorre. Também com os carboidratos fatores como pH, solubilidade, estrutura molecular e a razão superfície/volume afetam a taxa de degradação dos carboidratos. Duas classes de compostos que podem estar em efluentes derivados de plantas são as ligninas e os tanantes.

3.1.1.3- 1.c. Hidrólise de Lipídios

Os lipídios são classificados em diversos grupos dependendo de suas propriedades químicas e físicas. Lipídios mais simples são ésteres contendo C, H e O e sua hidrólise resulta somente ácidos graxos e álcool. As gorduras neutras e óleos são constituídas por 3 unidades de ácidos graxos resultando, por exemplo, no glicerol. Os lipídios mais complexos incluem substâncias como fosfolipídios. A cadeia carbonada pode ser saturada ou insaturada e conter de 2 a 26 átomos de carbono. Os lipídios são degradados de acordo com a cinética de saturação do tipo de Monod (O'Rourke, 1968). A degradação de lipídios em reatores anaeróbios provavelmente realiza-se através de uma quebra inicial de gorduras pela enzima lipase. Esta degradação de ácidos graxos de cadeia longa em reatores anaeróbios ocorre por β -oxidação e o receptor final de elétrons é o CO₂ (Jeris e McCarty, 1965). As bactérias anaeróbias lipolíticas podem regenerar sua coenzima reduzida pela liberação de H₂ para o qual não há necessidade de um receptor terminal de elétrons. Dentre os biopolímeros, os lipídios são os de mais lenta degradação e muitas vezes, o seu desaparecimento, no sistema anaeróbio, deve-se ao fato de serem adsorvidos na biomassa ou precipitados

com cálcio dando assim uma falsa taxa de degradação.

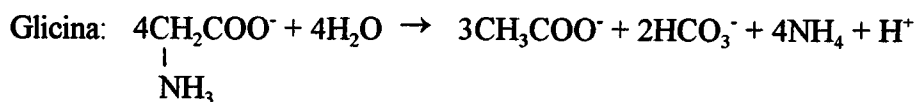
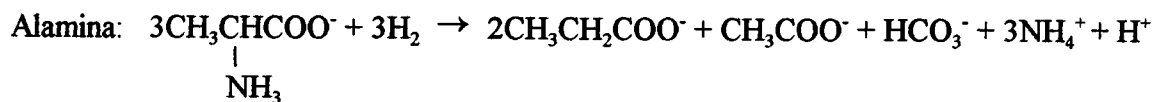
TABELA 3.1. HIDRÓLISE DE BIOPOLÍMEROS SOB CONDIÇÕES ANAERÓBIAS.

Biopolímero	Produtos da Hidrólise	Organismo (O) Exoenzima (E)	Taxa de Hidrólise Aparente Kp (d ⁻¹)	T (°C)
Lipídios	Ác. Graxos, Glicerol Álcoois	E: Lipase O: Clostridia	0,4 - 0,6 (ésteres de ác. graxos) 0,6 - 1,7 (graxas) 0,12 - 0,19 (graxas) 0,08 (lipídios)	35 a 40 35 a 40 35 a 40 34
Celulose	Polissacarídeos Oligossacarídeos Celulose	E: Celulase O: Fungos, Clostridia, <i>Acetovibrio celluliticus</i> e muitos outros	0,04 0,13	35 34
Proteínas	Polipeptídeos Oligopeptídeos Aminoácidos	E: Protease E: Peptidase O: <i>Proteus vulgaris</i> , Clostridia	0,02 0,03	34 35
Hemicelulose	Polissacarídeos, Oligossacarídeos Hexoses Pentoses	E: Hemicelulase, Xilanase O: Fungos, Clostridia	0,54	35

FONTE: Gujer e Zehnder, 1983

3.1.2.-2. Fermentação de Aminoácidos e Açúcares

Na fermentação de monossacarídeos e aminoácidos, os compostos orgânicos servem como doadores e receptores de elétrons. Qualquer produção de H₂ durante a fermentação é originada através da dehidrogenação do piruvato. Os produtos além da biomassa são propionatos, butiratos, acetatos, hidrogênio e gás carbônico. O mecanismo de produção de H₂ não é inibido pela elevação da pressão parcial de H₂ (~ 0,5 atm H₂) (Thauer *et al.*, 1977). As bactérias que fermentam os aminoácidos pertencem principalmente a dois grupos: as anaeróbias formadoras de esporos e as cocos anaeróbias. Siebert e Toerien *apud* Nagase *et al.* (1982) concluíram que as espécies *Clostridium* eram as bactérias proteolíticas predominantes. Cada aminoácido é degradado através de uma rota específica e convertido, principalmente, em vários ácidos orgânicos voláteis. A degradação da alanina e glicina estão exemplificadas a seguir:



A fermentação de aminoácidos produzida na hidrólise de proteínas é rápida, sendo esta última a etapa limitante da taxa de degradação (Pavlostathis e Gosset, 1988 *apud* Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991 e Eastman e Ferguson, 1981).

Os principais produtos de fermentação dos açúcares são etanol, acetato, H₂ e CO₂ na ausência de bactérias metanogênicas. Quando bactérias consumidoras de H₂ estiverem presentes é observada uma redução na produção de etanol e um aumento na produção de acetato. Thauer *et al.*, (1977), Wolin (1982) *apud* Pavlostathis e Giraldo-Gomez (1991), explicaram esta alteração pela teoria da transferência de hidrogênio entre as espécies, isto é, há uma redução na concentração de hidrogênio e um aumento no potencial redox de H⁺/H₂. Quando o hidrogênio é removido, as bactérias fermentativas não produzem compostos aceptores de elétrons (etanol) porém produzem H₂ a partir do NADH o qual provoca um aumento de ATP.

Os açúcares são rapidamente e quase que completamente fermentados, variando a velocidade de degradação conforme a afinidade microorganismos-substrato. Variações na degradação de glucose quando variaram as condições experimentais foram observadas. Para pH 7 e T= 30 °C registrou-se os seguintes dados: $\mu_{\text{máx.}} = 7,2 \text{ d}^{-1}$, $Y = 0,1 \text{ Kg biomassa/ Kg DQO}$, $K_s \sim 22 \text{ mg DQO/L m}^3$ (Zoetemeyer *et al.*, 1982).

3.1.3. -3. Oxidação Anaeróbia de Ácidos Graxos de Cadeia Longa e Álcoois

A oxidação anaeróbia de ácidos graxos de cadeia longa ocorre por β -oxidação. Apesar dos lipídios serem de lenta degradação, sua hidrólise não constitui a etapa limitante na degradação de ácidos graxos (O'Rourke, 1968). O H₂ produzido na degradação de ácidos graxos de cadeias longas, se acumulado, inibe a degradação. Isto torna esta reação dependente do pH, pois em pH baixo há um acúmulo de hidrogênio. Demonstrou-se que a degradação de palmitato foi 11 vezes mais rápida que a glucose em digestores sem aclimatização prévia (Chynoweth e Mah, 1971 *apud* Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991).

Os produtos oriundos da oxidação anaeróbia são H₂, CO₂, formiato, acetato, propionato e butirato.

3.1.4.-4. Oxidação Anaeróbia de Produtos Intermediários (Propionato e Butirato)

O butirato provavelmente é degradado como os ácidos graxos superiores. Devido a produção de H₂ durante a oxidação destes produtos intermediários e a inibição deste processo pela alta concentração de H₂ é necessário que 2 tipos de bactérias atuem conjuntamente, ou seja, uma associação sintrófica. O primeiro tipo de bactérias é responsável pela oxidação e conseqüente produção de H₂ (*Syntrophomonas wolfei* e *Syntrophobacter wolinii*) e o segundo pelo consumo de H₂ (bactérias homoacetogênicas ou hidrogenotróficas).

Foi demonstrado a interação entre *Syntrophobacter wolinii* (degrada propionato em acetato, CO₂ e H₂) com uma bactéria consumidora de H₂, uma espécie de *Desulfovibrio* (Boone e Bryant, 1980 *apud* Novaes, 1986). É descrita também a associação entre *Syntrophomonas wolfei* (degrada butirato, caproato, caprilato, valerato, heptanoato e isoheptanoato) e uma espécie metanogênica consumidora de H₂ (McInerney *et al.*, 1979). O propionato é degradado a acetato, CO₂ e H₂. A seguinte reação estequiométrica abaixo foi proposta (Kaspar e Wuhrmann, 1978 *apud* Gujer Zehnder, 1983).



3.1.5.- 5 e 6. Metanogênese

As bactérias metanogênicas são estritamente anaeróbias e pertencem ao reino *Archaeobactéria*. As bactérias pertencentes a este reino diferem grandemente quanto as características celulares básicas das bactérias pertencentes ao reino *Eubactéria* (Woese, 1981 *apud* Novaes, 1986).

Algumas características são citadas abaixo (Marty, 1986):

-A parede celular não possui ácido murâmico que é um componente normal das bactérias típicas. Com exceção dos gêneros *Methanobacterium* e *Methanobrevibacter* que contém pseudo-mureína, a estrutura das bactérias metanogênicas é composta de proteínas ou glicoproteínas;

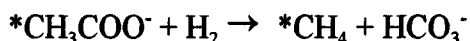
-A composição dos lipídios é claramente distinta daquelas das bactérias típicas;

-As bactérias metanogênicas contém cofatores como: coenzima M, fator F₄₂₀ e fator F₄₃₀

-As bactérias metanogênicas não contém citocromos dos tipos b e c.

As bactérias metanogênicas são microorganismos anaeróbios, obrigatórios, capazes de utilizar somente alguns determinados substratos. A afinidade pelo substrato, produção de biomassa e a taxa máxima de crescimento específico variam também conforme a espécie (Tabela 3.2). A espécie *Methanobrevibacter ruminantium* possui $\mu_{\text{máx}}$ de 4,02 - 4,07 d⁻¹, considerado elevado para bactérias metanogênicas.

O principal substrato utilizado pelas bactérias metanogênicas é o acetato, responsável por 65 a 70% da produção de CH₄ (Jeris e McCarty, 1965; Smith e Mah, 1966 *apud* Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991). A conversão de acetato a metano ocorre segundo a reação abaixo:



O carbono pertencente a metila é convertido diretamente a metano e o carbono da carbonila é convertido a gás carbônico. As principais bactérias acetoclásticas (convertem acetato a metano) são *Methanosarcina sp.*, *Methanotrix soehngeni* e *Methanococcus mazei*. *Methanosarcina sp.* pode utilizar acetato, H₂, CO₂, metano e metilaminas. *Methanotrix soehngeni* possui uma afinidade maior pelo acetato (K_s = 30 mg/L) do que a *Methanosarcina sp.* (K_s = 200 mg/L) e seu pH ótimo é entre 7,4 - 7,8 tornando-se inativa a pH inferior a 6,8 (Huser *et al.*, 1982 *apud* Gujer e Zehnder, 1983). Em baixas concentrações de substrato a espécie *Methanotrix sp.* compete com *Methanosarcina sp.*, porém em altas concentrações de substrato o tipo *Methanosarcina sp.* predomina.

TABELA 3.2. CARACTERÍSTICAS DE BACTÉRIAS METANOGENICAS

Espécie de bactérias	Morfologia	Substrato	T °C	K mgDOO mSSV-d	Ks mg DOO L	$\mu_{\text{máx}}$ d ⁻¹	Y mgSSV mgDQO	b d ⁻¹
<i>Methanobacterium formicum</i> <i>bryantii</i> (1) <i>thermoantophilicum</i>	bacilos filamentosos	H ₂ , formiato H ₂ H ₂	- - 60	- - 50-54	- - 0,093-0,136	- - -	- - 0,13	- - -
<i>Methanobrevibacter ruminantium</i> <i>smithii</i> (1) <i>arboriphilus</i> (2), (1)	cocos bacilos curtos	H ₂ , formiato H ₂ , formiato H ₂	37 33 35	90 - 46,1	0,018 0,6 0,105	4,02-4,07 1,4 -	0,045 0,04 -	0,08 8 -
<i>Methanococcus vanielli</i> <i>voltae</i> <i>thermolithotrophicus</i> <i>mazei</i>	cocos pseudosarcina	H ₂ , formiato H ₂ , formiato H ₂ , formiato H ₂ , metanol, metilaminas e acetato	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -
<i>Methanomicrobium mobile</i> <i>Methanobacterium cariaci</i> <i>marisnigri</i> <i>Methanospirillum ungatei</i> (1), (b) <i>Methanosarcina barkeri</i> <i>Methanotherix soehngeni</i> <i>Methanoghermus fervidus</i>	bacilos pequenos cocos filamentos espiralados cocos irregulares bacilos bacilos imóveis	H ₂ , formiato H ₂ , formiato H ₂ , formiato H ₂ , acetato, metilaminas acetato H ₂	- - 37 - - - -	- - 1,92 (a) - - - -	- - 0,093-0,117 - - - -	- - 0,05 - - - -	- - 0,017-0,025 (a) - - - -	- - - - - - -

a) Assumindo o conteúdo de proteínas como 60% do peso seco FONTES:

b) Crescimento em batelada com mistura de gases H₂, CO₂

1) PAVLOSTHATIS E

GIRALDO-GOMEZ, 1991

2) GUJER E ZEHNDER, 1983

3) MARTY, 1986

3.2. Bactérias Redutoras de Sulfato

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são estritamente anaeróbias, e realizam a redução do sulfato de maneira dissimilatória (Postgate, 1984). São microorganismos Gram-Negativos (exceção das espécies *Desulfonema sp.* e *Desulfotomaculum nigrificans*), flagelados, em forma de bastões curvados (vibrios) e quanto a motilidade, depende da espécie. As BRS podem ser encontradas nos mais diversos lugares da natureza, como por exemplo, em sedimentos de estuários e rios onde a presença de matéria orgânica e SO_4^{-2} propicia seu crescimento. Em esgotos municipais podem também serem encontradas em reatores anaeróbios que tratam efluentes com concentrações de SO_4^{-2} , compostos orgânicos sulfatados ou sulfitados.

A redução de SO_4^{-2} ocorre porque este é o aceptor terminal de elétrons, no processo de degradação de matéria orgânica por síntese de energia. A redução de SO_4^{-2} pode ser representada pelo esquema simplificado e as reações mostradas na figura 3.3.

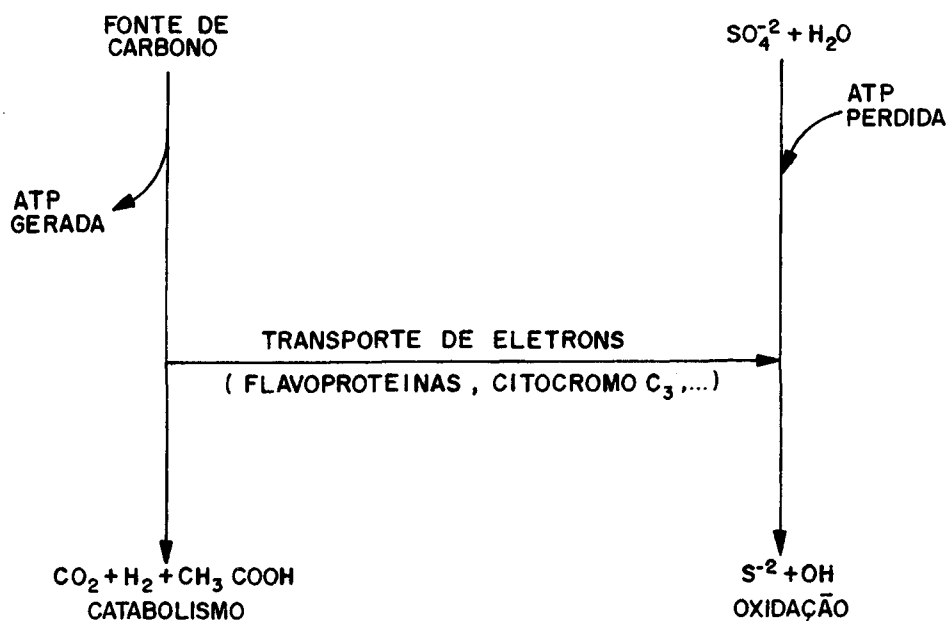


Figura 3.3. Esquema simplificado para redução dissimilatória de sulfato.

FONTE: Postgate, 1984

A fonte de carbono (substrato) varia de acordo com o gênero envolvido no processo de redução de SO_4^{-2} . O gênero *Desulfovibrio* não oxida acetato que é seu produto final, porém

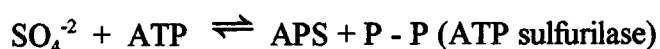
malato e lactato são largamente utilizados. Algumas espécies de *Desulfovibrio sp.* conseguem reduzir SO_4^{-2} a partir de H_2 e CO_2 , mas necessitam de uma fonte de carbono orgânico, no caso o acetato. O gênero *Desulfovibrio* pertence a um grupo que oxida o substrato de forma incompleta. Os substratos mais utilizados são: malato, lactato, piruvato, propionato, etanol, acetato e dióxido de carbono, produzindo, na sua degradação, diferentes quantidades de biomassa (Tabela 3.3). As BRS atuam em vários níveis tróficos na biodegradação da matéria orgânica. "BRS que degradam substratos orgânicos complexos têm sido descobertas" (Imhoff, Stucle e Pefnning, 1983 *apud* Hilton e Oleszkiewicz, 1988). Isto demonstra que a gama de compostos que podem ser degradados pelas BRS é muito superior daquela utilizada pelas bactérias produtoras de metano (BPM).

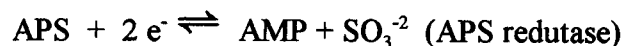
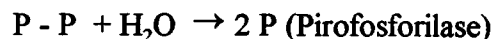
TABELA 3.3. COMPARAÇÃO DE PRODUÇÃO DE BIOMASSA EM ESTUDOS DE REDUÇÃO DE SULFATO

SUBSTRATO	PRODUÇÃO (g SSV/g COT)	CULTURA
ACETATO	0,16	Mista
LACTATO	0,16	<i>Desulfovibrio sp.</i>
LACTATO	0,88	Mista
PROPIONATO	0,40	<i>Desulfobulbus sp.</i>
PIRUVATO	0,27	<i>Desulfobulbus sp.</i>
FORMIATO	0,24	<i>Desulfobulbus sp.</i>
SORO DE LEITE	0,50	Mista

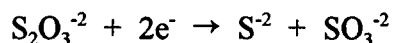
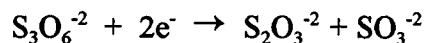
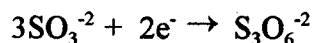
FONTE: HILTON E OLESZKIEWICZ, 1987b

Entretanto, as espécies *Desulfobacter postgatei* e *Desulfotomaculum acetoxidans* são oxidantes de acetato embora sejam incapazes de oxidar lactato e piruvato. *Desulfotomaculum acetoxidans* pode também oxidar etanol ou butirato (Widdel e Pfenning *apud* Postgate, 1984). "O gênero *Desulfotomaculum* pode em algumas condições gerar metano" (Hilton e Oleszkiewicz, 1987). A redução de sulfato a sulfeto envolve a transferência de 4 pares de elétrons e somente a 1ª etapa, que consiste na redução de sulfato a sulfito, tem o envolvimento de três enzimas.





A partir da redução para SO_3^{-2} , ocorre a transformação para $S_3O_6^{-2}$ (tritionato), $S_2O_3^{-2}$ (tiosulfato), e S^{-2} (sulfeto) de acordo com as seguintes reações via enzimática.



" Os compostos sulfito e tiosulfato podem entrar diretamente na rota de degradação, sem o consumo de energia que é necessário para reduzir o sulfato a sulfito" (Postgate, 1984). Esta afirmação é corroborada com estudos utilizando culturas puras de BRS. O sulfito e o tiosulfato aumentaram de 2 a 3 vezes a produção de biomassa quando comparadas com a produção de biomassa derivada da utilização de sulfato (Nielsen, 1991).

3.3. Interação Entre Bactérias Redutoras de Sulfato e Bactérias Metanogênicas

As bactérias metanogênicas são responsáveis pela última etapa na conversão anaeróbia da matéria orgânica. Por isso são extremamente dependentes de outros tipos de bactérias, para degradar a matéria orgânica a um estágio em que seja biodisponível para estas. Em ambientes que contém uma oferta de sulfato, outro tipo de bactéria aparece, no caso as redutoras de sulfato. Estas bactérias competem com as bactérias metanogênicas pelo substrato, tanto o acetato (*Desulfotomaculum acetoxidans* e *Desulfobacter postgatei*) como $H_2 + CO_2$ (*Desulfovibrio*), limitando assim a produção de metano. Além destes compostos, as BRS são capazes de oxidar lactato, piruvato, α -fosfatoglicerol ou propionato a acetato (*Desulfovibrio sp.*, *Desulfotomaculum sp.*, *Desulfosarcina sp.*). Cineticamente, esta oxidação incompleta efetuada pelas BRS ocorre a uma taxa muito maior do que a realizada pelas bactérias associadas sintroficamente com as BPM. A reação da oxidação do lactato está exemplificada abaixo.



Como mostra a reação anterior, dois moles de matéria orgânica são oxidados de forma completa (acetato) ou incompleta (lactato) para cada mol de sulfato reduzido a sulfeto. Isto demonstra que as BRS são eficientes removedoras de DQO, porém há a necessidade de remoção posterior do S reduzido pois a toxicidade deste é elevada e há uma DQO residual, de origem inorgânica, de 2 moles de O₂ por mol de S.

Um fator de grande relevância na competição entre as BRS e BPM é a maior produção de biomassa (Y) e uma taxa de crescimento específico ($\mu_{\text{máx}}$) mais elevada das BRS. Esta taxa de crescimento específico foi calculada em $\mu_{\text{máx}} = 0,33 \text{ d}^{-1}$ para as BRS que oxidam a matéria orgânica de forma incompleta e $\mu_{\text{máx}} = 0,13 \text{ d}^{-1}$ para as BRS que oxidam a matéria orgânica completamente (Middlenton e Lawrence, 1977 *apud* Hilton e Oleszkiwecz, 1986). Comparando-se com as BPM que possuem $\mu_{\text{máx}} = 0,05 \text{ d}^{-1}$ (*Methanospirillum hungatei*) até $\mu_{\text{máx}} = 4,02 \text{ d}^{-1}$ (*Methanobrevibacter ruminantium*) (Pavlosthatis e Giraldo-Gomez, 1991), vemos que, dependendo da espécie e do substrato, as taxas de crescimento específico podem favorecer o crescimento de uma espécie como de outra. Quando as BRS e BPM que utilizam acetato são comparadas em termos de $\mu_{\text{máx}}$, é notório o maior $\mu_{\text{máx}}$ das primeiras o que é um fator de desequilíbrio na disputa pelo substrato.

Apesar disso, a relação entre as BRS e BPM não está bem elucidada. Parece haver dependência total do ambiente, isto é, pH, características do efluente, tipo do reator (comportamento hidráulico e biomassa), processo e razão entre carbono e sulfato. Em ambientes onde a concentração de sulfato é elevada as BPM podem ser inibidas através de dois mecanismos: inibição primária e inibição secundária. A inibição primária ocorre devido a competição pelo substrato (hidrogênio e acetato). A inibição secundária das BPM ocorre devido a alta concentração de S⁻² gerada pela ação das BRS (Anderson *et al.*, 1986). A inibição primária é o principal processo. Isto porque as BRS quando comparadas com as BPM possuem um maior $\mu_{\text{máx}}$, menor K_s e menor ΔG. Porém, a performance de um reator anaeróbio não pode ser predita somente por considerações termodinâmicas e cinéticas. As tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 apresentam algumas comparações entre BRS e BPM em termos cinéticos e termodinâmicos. O efeito da inibição secundária é dependente do pH em que as bactérias estão atuando e do processo empregado, isto é, se há algum tipo de remoção de S⁻² do sistema.

Em reatores anaeróbios que utilizam-se de culturas fixadas em um meio suporte, as BRS não competem de uma forma eficiente com as BPM devido a baixa capacidade das BRS de formar biofilme. Em ambientes com altas concentrações de doadores de hidrogênio, como etanol e formiato, a redução de sulfato é estimulada. As vantagens cinéticas e termodinâmicas das BRS sobre

as BPM não são suficientes para predizer a performance de um reator anaeróbio tratando efluentes com baixa razão DQO/SO₄⁻². Outros fatores como pH, temperatura, condições de fixação e retenção da biomassa e comportamento hidráulico do reator são de grande relevância para estabelecer a relação ecológica entre as BRS e BPM. "O efeito da competição é uma função da taxa de produção de H₂, tamanho relativo das populações e a disponibilidade de SO₄⁻²" (Lovley *et al.*, 1982 *apud* Anderson *et al.*, 1986). Isto estabelece que as BRS e BPM podem coexistir em reatores onde o consumo de H₂ e acetato pelas primeiras seja menor do que o consumo pelas segundas.

Um parâmetro utilizado em tratamento de efluentes contendo SO₄⁻² é a razão DQO/SO₄⁻². Para cada mol de SO₄⁻² reduzido há uma necessidade de 64g de DQO, desconsiderando a quantidade de substrato (DQO) necessária para a síntese. Isto remete a uma razão mínima de DQO/SO₄⁻² de 0,67. Contabilizando a necessidade de substrato para síntese e conversão para CH₄, a razão DQO/SO₄⁻² aumenta sensivelmente. Disto conclui-se que para cada Kg de sulfato reduzido há uma remoção de 0,67 Kg de DQO.

TABELA 3.4. PARÂMETROS CINÉTICOS PARA UTILIZAÇÃO DE H₂ POR BRS E BPM

ORGANISMO	CONSUMO DE H ₂			
	T (°C)	k _m (g DQO/L)	V _m (g DQO/g.d)	V _m /k _m (L/g.d)
BRS				
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	37	3,0 x 10 ⁻⁵	0,68	2,2 x 10 ⁴
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	37	2,9 x 10 ⁻⁵	2,03	7,0 x 10 ⁴
G11	37	1,8 x 10 ⁻⁵	1,27	7,2 x 10 ⁴
PS1	37	1,1 x 10 ⁻⁵	1,27	11,0 x 10 ⁴
DG2	37	2,2 x 10 ⁻⁵	0,54	2,4 x 10 ⁴
BPM				
<i>Methanospirillum vulgaris</i>				
JF1	37	8,0 x 10 ⁻⁵	1,6	2,0 x 10 ⁴
PM1	37	4,0 x 10 ⁻⁵	2,1	5,2 x 10 ⁴
PM2	37	6,6 x 10 ⁻⁵	0,15	0,23 x 10 ⁴
<i>Methanosarcina barkeri</i> MS	37	21,0 x 10 ⁻⁵	2,5	1,2 x 10 ⁴

FONTE: HARADA *et al.*, 1993

V_m: Taxa máxima específica para consumo de acetato ou H₂.

K_m: Constante que representa metade da velocidade de consumo de acetato ou H₂

TABELA 3.5. PARÂMETROS CINÉTICOS PARA UTILIZAÇÃO DE ACETATO POR BRS E BPM

ORGANISMO	CONSUMO DE ACETATO			
	T (°C)	k_m (g DQO/L)	V_m (g DQO/g.d)	V_m/k_m (L/g.d)
BRS <i>Desulfobacter postgatei</i>	30	0,0041	4,76	1.161
		0,0049	4,92	1.004
BPM <i>Methanotrix soehngenii</i>	37	0,054	1,49	28
		0,025	3,49	140
		0,031	7,81	249
		0,075	4,47	60
		0,076	3,87	51

FONTE: HARADA *et al.*, 1993

TABELA 3.6. COMPARAÇÃO ENTRE PRODUÇÃO DE ENERGIA PARA REDUÇÃO DE SULFATO E BIOMETANACÃO

REAÇÃO	ΔG° (KJ/REAÇÃO)
$4H_2 + SO_4^{-2} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$	-152,6
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,9
$CH_3COO^- + SO_4^{-2} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^-$	-71,7
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31,0

FONTE: ANDERSON *et al.*, 1993

TABELA 3.7. PRODUÇÃO DE S⁻² A PARTIR DE VÁRIOS SUBSTRATOS DURANTE DIGESTÃO ANAERÓBIA, COM CULTURAS MISTAS, DE EFLUENTES COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO

FORTE DE CARBONO.	PRODUÇÃO DE S ⁻² (g/L.d)	S _r /DQO (g/g)	S _r /DQO _r (g/g)	%DQO _r	SISTEMA	mL CH ₄ g DQOr	S ⁺⁶ → S ⁻² %
LODO DOMÉSTICO	0,50	-----	-----	44	B.S	0,00	-----
LODO INDUSTRIAL	0,70	0,09	0,22	37	B	0,07	-----
ACETATO	0,16	0,03	-----	97	B.F	0,24	31
ETANOL	0,50	0,06	-----	91	B.F	0,34	99
SORO DE LEITE a	0,80	0,12	-----	75	M.L	0,00	63 - 93
SORO DE LEITE b	0,48	0,21	-----	57	M.L	0,33	40
SORO DE LEITE b	0,72	0,13	-----	92	M.L	0,17	95
SORO DE LEITE b	1,50	0,13	-----	73	M.L	0,17	67
ÓLEO COMESTÍVEL		0,18	0,22	-----	-----	0,00	-----
MELAÇO	0,29	0,20	0,45	50	B.F	-----	75 - 95

FONTE: HILTON E OLESZKIEWICZ, 1987a

B.S: Crescimento de Biomassa Suspensa

B.F: Crescimento de Biomassa Fixada em Meio Suporte

B: Processo Biosulfix

M.L: Reator de Manto de Lodo

a: sem retirada de sulfeto

b: retirada de sulfeto por arraste de gás

S_r: SO₄⁻² reduzido

DQO_r: DQO removida

S_r/DQO: razão entre concentração de SO₄⁻² reduzido e DQO na alimentação

S_r/DQO_r: razão entre concentração de SO₄⁻² reduzido e DQO removida

Uma forma de beneficiar o crescimento populacional das BPM é inibindo as BRS pela adição de inibidores. Porém as BRS aclimatam-se rapidamente a ação destes compostos e retornam a performance anterior. "Os reatores anaeróbios, então, são operados como sistemas microbiológicos binários, isto é, sem inibição das BRS" (Anderson *et al.*, 1986). Existem outros métodos que são utilizados como arraste de gases para remover H₂S ou adição de um metal para precipitar como sulfeto, porém isto não inibe a ação das BRS pois age na redução do efeito tóxico do sulfeto sobre as BPM.

3.4. Nutrientes para Processos Anaeróbios

As águas residuárias industriais, ao contrário das domésticas possuem uma menor variedade de resíduos e podem apresentar deficiência em certos nutrientes. Geralmente a relação C:N:P é determinada de acordo com a produção de biomassa. Então esta relação varia com a carga orgânica aplicada aos reatores anaeróbios. Para processos anaeróbios operando com alta carga (0,8 a 1,2 Kg DQO/Kg SSV.d) é razoável estimar uma relação C:N em torno de 400:7 e para processos operando com baixa carga ($< 0,5$ Kg DQO/Kg SSV.d) um valor 1.000:7 ou maior pode ser considerado (Henze e Harremoes, 1983). "A razão N:P pode ser admitida como 7" (Speece e McCarty, 1964). Esta afirmação provém de estudos onde o conteúdo de N e P, em SSV produzido durante a digestão anaeróbia, foi determinado como sendo 10,5% e 1,5%, respectivamente.

Outros nutrientes de grande importância são S, Fe, Ca, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Mo que são necessários para manter uma ótima atividade enzimática, floculação e estruturação de biofilme. Uma dificuldade para estabelecer a exata dosagem destes micronutrientes é que em ambientes anaeróbios os metais tendem a formar precipitados e são acumulados, além das interações com sulfetos. Como estes metais são de grande importância para a atividade enzimática das bactérias acetogênicas e metanogênicas, o conhecimento das necessidades nutricionais faz-se necessário para o correto funcionamento do processo e para que não haja falhas devido a falta de nutrientes.

3.5 - Tipos de Reatores e Processos

3.5.1. Reatores

Os reatores utilizados em processos anaeróbios podem ser divididos entre aqueles que utilizam um meio suporte para fixar a biomassa e os que não utilizam este meio suporte para tal. Entre os reatores que utilizam meio suporte podemos citar Filtro Anaeróbio, Contactor Biológico Rotatório, Leito Expandido e Leito Fluidizado. Os reatores que não utilizam meio suporte são os Reatores de Contato, Manto de Lodo e Digestor Convencional. Na figura 3.4 são apresentados diversos tipos de reatores. Com exceção do digestor convencional, todos os outros são reatores de alta taxa .

O digestor convencional é o tipo de reator anaeróbio mais tradicional, onde o TRH é igual ao TRC, implicando em elevado volume e área para a sua construção pois o TRH é da

ordem de 20 a 40 dias. A carga orgânica aplicada em um digestor convencional é expressa em sólidos voláteis (SV) devido ao fato que é usado em digestão de resíduos com elevada concentração de particulados (ex. lodo de ETE). Valores típicos de SV aplicados são 0,5 - 0,6 Kg SV/m³.dia (Hall, 1992). Como o material pode sedimentar e acumular facilmente, deve-se dimensionar adequadamente o sistema de mistura.

O reator de contato vem sanar algumas desvantagens inerentes ao digestor convencional. A desvinculação do TRH e TRC, característica de todos os reatores de alta taxa, causou uma redução da necessidade de área e volume, refletindo nos custos de construção, além do que, possibilitou seu uso, de forma competitiva frente a outros processos, no tratamento de efluentes industriais. A concentração de biomassa neste reator varia de 4.000 a 10.000 mg SSV/L para efluentes com DQO entre 2.000 - 20.000 mg/L. Tratando efluentes com DQO entre 20.000 e 80.000 mg/L trabalha-se com 20.000 - 30.000 mg/L de biomassa no reator. As cargas orgânicas aplicadas variam, respectivamente, entre 2 - 6 Kg DQO/m³.dia e 5-10 Kg DQO/m³.dia (Barnes e Fitzgerald, 1987).

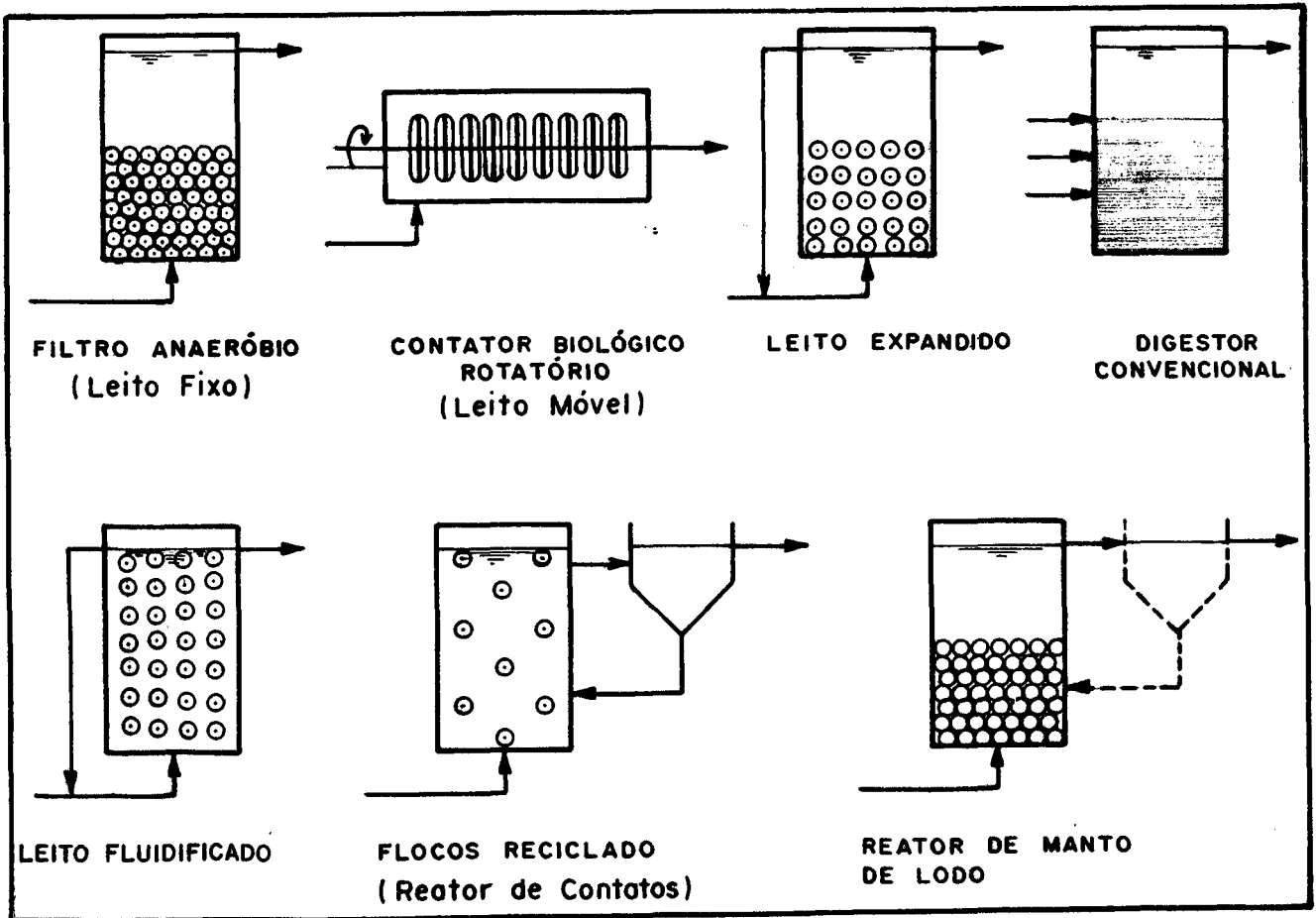


Figura 3.4. Tipos básicos de reatores utilizados em processos anaeróbios.

FONTE: HENZE E HARREMOËS, 1983

Apesar da boa sedimentabilidade da biomassa anaeróbia, no reator de contato não há uma boa separação gás-líquido-sólido no interior do reator, necessitando assim da retirada do gás ou inibição da atividade metanogênica antes do sedimentador. Isto pode ser efetuado por choque de temperatura, degaseificação a vácuo, arraste de gás, etc. A taxa de aplicação no sedimentador deve ser menor que 1m/h (Stronach *et al*, 1986 *apud* Hall, 1992). Para efluentes altamente biodegradáveis a redução de DQO pode chegar a 90-95% (Frostell, 1985).

Outro reator de alta taxa, que não utiliza nenhum tipo de meio suporte para fixar a biomassa é o reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo (UASB) desenvolvido por Lettinga e colaboradores na década de setenta. Neste reator são formados grânulos ou "pellets" com alta sedimentabilidade o que permite a retenção da biomassa e sua separação do líquido, na parte interna do reator, sem a necessidade de um sedimentador externo. O grânulo é constituído de um ecossistema onde a estruturação é atribuída a presença de biopolímeros excretados pelas bactérias e outros constituintes como o cálcio. Estes flocos, grânulos ou "pellets" possuem um diâmetro de 1 a 5mm e a maior concentração está no fundo do reator, o que provoca um perfil de biomassa com concentrações muito variadas ao longo do reator. Esta alta concentração no fundo do reator pode provocar caminhos preferenciais e, para evitar este problema deve-se distribuir o efluente de uma maneira uniforme, no fundo do reator.

Atualmente, o reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo é largamente utilizado, principalmente em efluentes originários da indústria alimentícia, onde alcança rendimentos de até 95% (Pol e Lettinga, 1986). Para efluentes domésticos seu rendimento situa-se em torno de 50 a 60% (Vieira e Garcia, 1992). Devido a suas características e competitividade, seu uso vem sendo pesquisado nos mais diversos tipos de efluentes da indústria química. Em efluentes contendo metais, S^{-2} , SO_4^{-2} e compostos orgânicos tóxicos ou recalcitrantes, deve-se tomar medidas para diminuir o efeito adverso à eficiência do sistema. Para estes reatores a carga orgânica aplicada pode chegar até a 15 a 20 Kg DQO/m³.dia e devem ser dimensionados de tal modo que não haja formação de espuma nem lavagem excessiva de biomassa.

O filtro anaeróbio desenvolvido por Young e McCarty, no final da década de sessenta, tem um conceito similar àqueles filtros usados em tratamento de águas ou tratamento terciário de efluentes industriais, porém o meio é maior para prevenir entupimento. A parte da biomassa ativa de um filtro anaeróbio é fixada em um meio suporte e outra parte (40 a 50%) estrutura-se na forma de flocos em suspensão nos espaços vazios do filtro. A biomassa suspensa contribui significativamente para a degradação do substrato em um filtro anaeróbio. Os filtros anaeróbios podem ter diversos tipos de meio suporte, tais como, brita, cascalho, anéis Pall, colméias tipo tubular e

de fluxo cruzado. Os dois primeiros possuem aproximadamente 50% de vazios e por serem pesados implicam em custos mais elevados na construção do reator. Os demais são mais leves, o seu percentual de vazios é da ordem de 90%, porém seu custo é mais elevado. A área superficial específica do meio suporte deve situar-se em torno de $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$. "Valores acima de $220 \text{ m}^2/\text{m}^3$ não produzem aumento significativo na performance do reator" (Song e Young, 1986 *apud* Hall, 1992). O TRH geralmente situa-se entre 12 e 96 horas (Young, 1991). A carga orgânica aplicada em filtros anaeróbios pode chegar até a $10 \text{ Kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$. Por não possuir um sistema de sedimentação interna, o filtro anaeróbio deve tratar efluentes com baixas concentrações de sólidos suspensos e, mesmo assim, a biomassa que alcança o topo é arrastada com o efluente provocando um decréscimo da qualidade do mesmo.

A tendência atual é trabalhar com reatores híbridos (UASB + FA), aliando assim as qualidades de ambos sistemas, principalmente para tratar efluentes com alta variabilidade em suas características, seja em termos de carga orgânica ou toxicidade. Neste caso, o volume do reator com recheio não deve ser menor que 50%. Reatores com volume inferior a 50% de recheio tem apresentado um aumento na perda de sólidos e eficiência reduzida (Oleszkiewickz, *et al.*, 1986; Steinbrecher, 1988 *apud* Young, 1991).

Em relação a reatores anaeróbios em que a biomassa desenvolve-se sobre o meio suporte, os mais avançados tecnologicamente são os reatores anaeróbios de leito expandido e os reatores anaeróbios de leito fluidizado. A diferença está na expansão do leito. No reator de leito expandido o volume do leito aumenta entre 15 a 30% e as partículas são suportadas pela velocidade de fluxo ascensional juntamente com a fricção entre as partículas (Jewell, 1982). Já no reator de leito fluidizado a expansão é da ordem de 25 a 300% e as partículas movem-se livremente no leito (Sutton *et al.* 1985,). Os meios suportes que podem ser utilizados são areia, carvão ativado, óxidos de alumínio e suportes plásticos. A escolha deve ser realizada levando-se em conta o tamanho da partícula, densidade, área superficial específica, custo e o tipo de efluente a ser tratado. O meio suporte mais utilizado é a areia com diâmetro médio entre 0,2 a 0,5 mm e densidade de 2,65. Carvão ativado granular pode ser interessante para efluentes que contenham substâncias tóxicas passíveis de serem adsorvidas no mesmo.

Neste tipo de reator, o consumo de energia é alto devido as altas razões de reciclo e a perda de carga considerável ocasionada pela suspensão do leito. As cargas orgânicas aplicadas são em torno de $20 \text{ Kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ ou maiores e o TRH é menor se comparados com outros tipos de reatores anaeróbios (UASB ou FA). Sua eficiência varia de 70 a 95% em termos de DQO (Sutton, 1986). Resultados exitosos tem sido alcançados no tratamento de efluentes domésticos.

TABELA 3.8. COMPARAÇÃO ENTRE OS VÁRIOS TIPOS DE REATORES

	Leito Fixo	Leito Móvel	Leito Exp.	Leito Fluid.	Leito Recicl	Flocos Recicl	Manto Lodo
Importância da Estrutura dos Microorg. no Biofilme	(+)	(+)	+	+	(+)	0	(+)
Importância da Biomassa Não-Fixada	(+)	(+)	0	0	(+)	+	+
Controle da Espessura do Biofilme	0	0	+	+	+	+	0
Necessidade de Reciclo	0	0	0	0	+	+	(+)
Necessidade de Mistura ⁽³⁾	0	0	0	0	+	+	+
Necessidade de Equip. de Separação	(+) ²	(+) ²	+	+	+	+	(+) ²
Possibilidade de Separação de Fases ⁽¹⁾	(+)	(+)	0	0	+	+	(+)
Adequado para Efluentes com SS Orgânicos	(+)	(+)	0	0	+	+	(+)
Passagem de Inertes	0	0	(+)	+	0	0	(+)
Problemas com Escuma	0	0	+	+	(+)	(+)	+
Problemas com Bolhas de Gás no Reator	(+)	0	(+)	(+)	0	0	(+)
Contato Eficiente Efluente/Microorganismo	0	(+)	+	+	+	+	(+)
Resistência a Sobrecarga Hidráulicas	+	+	+	+	(+)	(+)	(+)
Resistência a Sobrecargas Orgânicas	+	+	(+)	(+)	+	+	(+)
Suscetibilidade a Altas Conc. de Tóxicos Biod.	+ ²	+ ²	(+)	(+)	(+)	+	(+) ²
Suscetibilidade a Choques de Toxicidade	0	0	+	+	+	+	+
Problemas na Partida	(+)	(+)	+	+	(+)	(+)	+
Facilidade de Nova Part.	+	+	(+)	(+)	+	+	+

+ = Sim (+) = Parcialmente

0 = Não/Nenhum

2) Reciclo ou mistura obrigatória

FONTE: HENZE E HARREMOES, 1983

1) 2 reatores com fases ácidas e metanogênicas separadas

3) Excesso de mistura causada por bolhas de gás

3.5.2. Processos

Os reatores anaeróbios podem ser combinados com sedimentadores e outros reatores anaeróbios conforme o efluente e a concepção do projeto, resultando em um sem número de processos. De uma maneira geral, os processos podem ser divididos em 3 tipos básicos: Processos paralelos, em estágios e com separação de fases. Em processos paralelos são dois ou mais reatores anaeróbios, cada um englobando todas as fases da degradação anaeróbia. Nos processos em estágios, dois ou mais reatores atuam em série, sendo que cada um engloba todas as fases de degradação. Nos processos com separação de fases cada reator está projetado para uma determinada fase (Reator Acidogênico, Reator Metanogênico).

No tratamento de efluentes complexos ou com alta carga de SSV muitos pesquisadores admitem e difundem a existência de hidrólise e acidificação em separado. As principais vantagens propagadas são:

- Promove mais eficientemente a produção de ácidos o que beneficiaria a produção de metano no reator metanogênico (Hanaki, 1986);
- Possui uma performance superior ao processo de uma única fase quando submetido a sobrecargas orgânicas (Dinoupoulos e Lester, 1989 *apud* Romli *et al.*, 1994);
- Maior estabilidade operacional (Ghosh *et al.*, 1985);
- Efetua uma desulfurização do efluente, o que diminui a competição entre BRS e BPM no reator metanogênico (Ghosh, 1990);
- Conforme o pH, remove, por biosorção, metais pesados do efluente, diminuindo a toxicidade destes para as bactérias metanogênicas;
- Havendo um sedimentador entre o reator acidogênico e o metanogênico faz-se a retirada do excesso de lodo diminuindo assim o efeito tóxico de metais e/ou compostos que são biosorvidos pela biomassa acidogênica.

A separação de fases pode ser realizada por duas maneiras distintas: Controle de pH e/ou tempo de residência celular (Massey e Pohland, 1978). O pH ótimo do processo de acidificação situa-se na faixa de 5,8 a 6,2 (Zoetemeyer *et al.*, 1982). Já o pH ótimo das reações metanogênicas está na faixa de 7,0 a 7,2 (Duarte e Anderson, 1982 *apud* Romli *et al.*, 1994). Usando o controle de pH pode-se conseguir um resultado mais efetivo, dependendo da constituição do substrato, devido a otimização das condições ambientais para a acidogênese. Estudos realizados por Hanaki *et al.* (1987), demonstraram que, para carboidratos, a degradação ocorre em pH maior que 4,5 até 7,0, sendo que a variação no resultado da acidificação é mínima, nesta faixa de pH, para o

substrato utilizado. Para proteínas a faixa de pH de interesse é entre 6,0 a 7,0. A degradação de lípidios não é significativa na faixa de pH entre 4,5 e 7,0. Isto pode ser devido a falta de bactérias consumidoras de H_2 e as bactérias que degradam lípidios necessitam de um TRC muito maior. A elevada quantidade de ácidos voláteis advinda da degradação do substrato ocorreu entre pH 6,5 e 7,0. Utilizando TRH como controle da fase acidogênica (as bactérias metanogênicas são lavadas do sistema devido ao pequeno TRH), a degradação do substrato foi da ordem de 30 e 40% para TRH de 6 e 20 horas, respectivamente. Em ajuste de pH este percentual de degradação subiu para 35 e 45%, com valores de pH 5,1 e 6,3, respectivamente.

Mesmo utilizando a separação de fases, não há garantia de que não haja produção de metano na fase acidogênica. O que acontece, isto sim, é propiciar condições para que as bactérias acidogênicas sejam as espécies que possam dominar o processo na primeira fase e para que as bactérias metanogênicas possam dominar o processo na segunda fase. "A distribuição de bactérias anaeróbias e seus produtos fermentativos, no processo de duas fases são muito diferentes da distribuição de bactérias e seus produtos em uma única fase quando todos os processos são efetuados sob as mesmas condições ambientais" (Zhang e Noike, 1991).

Quanto à produção de biomassa, o processo em duas fases tem uma produção mais elevada quando comparado ao processo de uma única fase. As bactérias acidogênicas possuem valores médios de $\mu_{m\acute{a}x} = 2,0 \text{ d}^{-1}$ e $Y = 0,15 \text{ Kg SSV/Kg DQO}$ enquanto as bactérias metanogênicas possuem valores médios de $\mu_{m\acute{a}x} = 0,4 \text{ d}^{-1}$ e $Y = 0,03 \text{ Kg SSV/Kg DQO}$ (Henze e Harremoës, 1983). Ao efetuar a separação de fases favorece-se a acidogênese e conseqüentemente uma maior produção de biomassa nesta fase. Romli *et al.* (1994) registraram que a biomassa do reator acidogênico representava 27% do carbono afluente. Se não houver um sedimentador entre as duas fases, a biomassa acidogênica pode comprometer o bom funcionamento do reator metanogênico e a granulação da biomassa metanogênica (Lettinga e Hulshoff, 1992). O lodo acidogênico retarda a formação dos grânulos e provoca uma dispersão muito elevada deste.

Lettinga e Hulshoff (1992) propõem que a acidificação não seja superior a 20 - 40% e que o sistema opere sob condições de adaptação e mistura o mais completa possível. O TRH pode variar de 6 a 24 horas, dependendo da complexidade do efluente, temperatura e o grau de acidificação desejado. Um TRH muito pequeno pode provocar um arraste excessivo de biomassa acidogênica para o reator metanogênico. Além de afetar a biomassa metanogênica, esta biomassa acidogênica irá degradar o substrato que passou intacto pela fase acidogênica, aumentando a acidogênese e provocando um desequilíbrio na fase metanogênica. Uma indicação visual é a coloração cinzenta da biomassa e o aumento da relação Ácidos Voláteis/Alcalinidade.

No processo de duas fases pode ser utilizado reciclo do efluente do reator metanogênico para o reator acidogênico ou para a saída deste, visando um controle de pH e aumentando a alcalinidade do afluente ao reator metanogênico com conseqüente aumento da capacidade de tamponamento e redução do consumo de álcalis.

TABELA 3.9. COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS ANAERÓBIOS DE UMA E DUAS FASES

FASE ÚNICA	DUAS FASES
+ Baixo Custo de Investimento	+ Maior Rapidez na Partida para Sistemas Operando com Altas Cargas
+ Operação e Controle Simples	+ Aumento da Estabilidade do Processo
- Períodos de Partida Longas	+ Aumento na Eficiência do Processo
- Baixa Estabilidade do Processo	+ Melhor Conversão de Sólidos Suspensos
- Sensível a Flutuações de Carga	- Custos de Investimento Maiores
- Condições Microbianas Não-Otimizadas	- Necessita de Maior Controle
	- Eventual Controle de pH

+ Vantagens FONTE: WEILAND E ROZZI, 1991 *apud* ALEXIOU E ANDERSON, 1994
 - Desvantagens

3.6. Parâmetros de Controle dos Processos Anaeróbios

Os principais parâmetros de controle em processos anaeróbios são: Temperatura, pH, ácidos voláteis, alcalinidade, produção e composição dos gases e remoção da matéria orgânica.

3.6.1. Temperatura

A temperatura é um fator muito importante pois afeta tanto a taxa de remoção de DQO, como o coeficiente de produção de biomassa (Y), a taxa de crescimento específico ($\mu_{m\acute{a}x.}$) e a taxa de decaimento (Kd). Os microorganismos, conforme as faixas de temperatura em que sua atividade atinge valores ótimos, podem ser classificados em psicrófilos ($T < 15^{\circ}C$), mesófilos ($20^{\circ}C < T < 35^{\circ}C$) e termófilos ($T > 45^{\circ}C$). Na faixa mesófila o processo anaeróbio desenvolve-se bem entre 30 e 40°C, enquanto que na faixa termófila a temperatura ótima está entre 57 e 62°C (Souza, 1984). Embora a taxa de degradação seja maior em processos termófilos, o aumento

não é constante, pois as bactérias que atuam na faixa mesófila são inativadas à temperatura de 45°C (Mosey, 1983). "Para temperaturas abaixo de 30°C, a taxa de degradação anaeróbia decresce 11% por °C, de modo que se pode expressar a taxa relativa de digestão com auxílio da seguinte equação:

$$r_T = r_{30} (1,11)^{T-30} \quad (\text{Van Haandel e Lettinga, 1994})$$

Mais importante do que manter um reator na faixa ótima de temperatura é mantê-lo a uma temperatura constante. Oscilações bruscas na temperatura diminuem a eficiência do processo. Estudos realizados por Mosey, mostraram que há uma grande acumulação de ácido propiônico em reatores que tenham sofrido choques de temperatura (Öztürk, 1993). Isto demonstra que a análise de ácidos voláteis totais expressa como ácido acético não é um indicador muito sensível para monitorar estas oscilações, devendo-se identificar cada ácido. Outra conclusão é que as espécies bacterianas envolvidas na degradação anaeróbia reagem diferentemente a flutuações de temperatura. Kennedy e Van der Berg (1982), demonstraram que reatores de filme fixo operando a temperatura de 35°C reagem melhor a choques de carga do que a 25°C ou 10°C.

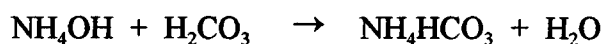
3.6.2. pH

O controle de pH tem sua importância derivada do fato que este afeta o equilíbrio entre as espécies e todo o sistema de degradação do processo anaeróbio. As bactérias metanogênicas possuem um pH ótimo entre 7,0 e 7,2 e as bactérias acidogênicas entre 5,8 e 6,2, (Zoetemeyer *et al.*, 1982), logo se o pH decrescer muito ocorre uma diminuição da taxa de metanogênese e um aumento na concentração de ácidos voláteis indicando que a etapa acidogênica prevalece. Este fato é explorado em processos anaeróbios que trabalham com separação de fases, porém é indesejado em processos de uma única fase.

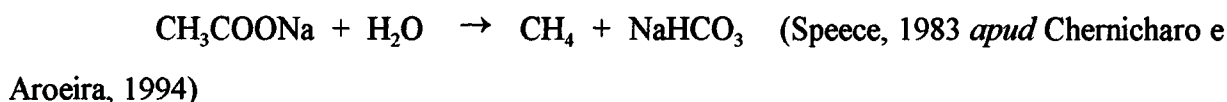
Também na partida de um reator anaeróbio o controle de pH é importante e deve-se mantê-lo próximo a neutralidade para reduzir o período de partida. Esta neutralização pode ser alcançada utilizando-se agentes alcalinos como NaOH, NaHCO₃, CaCO₃. O controle do pH por si só não é suficiente pois não é um indicador sensível porque é uma função logarítmica, isto significa que o pH não diminui significativamente até o digestor ser seriamente afetado (Maia, 1981).

3.6.3. Alcalinidade

A alcalinidade em um sistema anaeróbio indica a capacidade de tamponamento do sistema, mantendo o pH em uma determinada faixa. A alcalinidade total de um sistema é a soma da alcalinidade devida ao bicarbonato e da alcalinidade utilizada para neutralizar os ácidos voláteis. Em pH elevado, acima de 8,3, aparece a alcalinidade hidróxida, porém como os processos anaeróbios tem seu pH ótimo entre 7,0 e 7,2 não há o surgimento deste tipo de alcalinidade. Com a degradação anaeróbia da matéria orgânica nitrogenada há a formação de amônia que combinada com H_2CO_3 produz bicarbonato de amônio. Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5 a ação de tamponamento do NH_4HCO_3 é insignificante, ficando o tamponamento do meio dependente da dissociação do ácido carbônico (Capri e Marais, 1975 *apud* Chernicharo e Aroeira, 1994).



A alcalinidade pode ser produzida por cátions associados a sabões e sais orgânicos após degradação de ânion associado. A digestão de acetato de sódio, por exemplo, levaria a formação de $NaHCO_3$.



A alcalinidade total do sistema pode ser expressa como $AT = AB + 0,85 \times 0,833 \times AV$, onde AT é a alcalinidade total, AB é a alcalinidade bicarbonato e AV é a concentração de ácidos voláteis expressos como mg CH_3COOH/L . O fator 0,85 leva em conta que a titulação tem seu ponto final em pH 4,0 e somente 85% da alcalinidade dos ácidos voláteis é medida neste pH. O fator 0,833 converte ácidos voláteis como ácido acético em $CaCO_3$ (Souza, 1984 e Malina 1992). Ripley e colaboradores (1985) sugeriram, que a alcalinidade fosse titulada a pH 5,75 e 4,3. Em pH 5,75 a alcalinidade parcial (AP) corresponderia a alcalinidade bicarbonato disponível ou livre. E a alcalinidade titulada entre o pH 5,75 e 4,3 (AI) corresponderia a concentração de ácidos voláteis presentes. Pelo método de Ripley quando $AI/AP \leq 0,3$ o sistema opera em condições estáveis.

Quando o pH do afluente é muito baixo e o sistema não consegue produzir alcalinidade

suficiente para neutralizar esta acidez, sendo necessário a adição de produtos alcalinos para manter o pH do meio próximo a neutralidade. Os principais produtos utilizados são $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH , NH_4HCO_3 . Produtos como NaHCO_3 e NH_4HCO_3 fornecem alcalinidade bicarbonato diretamente, enquanto outros reagem com o CO_2 para formar HCO_3^- . A utilização da cal é atraente por ser de baixo custo, porém quando o pH atinge 6,7 a 6,8 não é mais factível pois há um consumo de CO_2 , formando e precipitando CaCO_3 , não resultando em aumento de pH até que o CO_2 seja reduzido a 10% no gás gerado, quando, qualquer adição de cal provocará um aumento brusco nos valores de pH.

3.6.4. Ácidos Voláteis

Os ácidos voláteis encontrados mais comumente em reatores anaeróbios e em maiores concentrações são os ácidos acético, propiônico e butírico. Em um processo operado corretamente, sua concentração expressa como ácido acético não deve ser superior a 200 mg/L. Quando a concentração dos ácidos voláteis começa a aumentar é sinal de que algum desequilíbrio no sistema pode estar ocorrendo, como: Sobrecarga Orgânica, Sobrecarga Hidráulica (lavagem das bactérias metanogênicas), Sobrecarga Tóxica (geralmente as bactérias mais inibidas são as metanogênicas) e outros fatores como variação de temperatura e pH (Souza, 1984). As medidas corretivas a serem tomadas para levar o processo a normalidade podem constar de adição de compostos alcalinos e/ou a diminuição da carga orgânica aplicada e controle da temperatura.

Apesar dos ácidos serem produtos intermediários no processo anaeróbio, quando no sistema por algum motivo, ocorre a predominância da acidogênese sobre a metanogênese e um aumento significativo na concentração destes ácidos. Esta elevada concentração pode fazer com que ocorra uma diminuição do pH, promovendo ainda mais a acidogênese. Além do efeito de redução do pH ao atingir uma determinada concentração (6.000 mg/L para ácido acético e butírico e 1.500 mg/L para ácido propiônico) a atividade metanogênica é grandemente diminuída. O efeito tóxico é causado pela fração não ionizada dos ácidos voláteis, que penetra mais rapidamente para o interior das células bacterianas modificando o pH interno destas células (Stanier *et al.*, 1964 *apud* Kotze *et al.*, 1969). A concentração de ácidos voláteis é uma informação direta entre a atividade das bactérias acidogênicas e metanogênicas, porém este parâmetro de controle só indica o problema após o mesmo ter ocorrido. Isto reforça a idéia que para processos anaeróbios devemos ter um conjunto de parâmetros para analisar a performance do processo, pois isoladamente estes parâmetros transmitem pouca informação.

3.6.5. Produção e Composição dos Gases

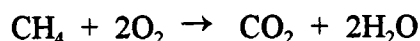
Está diretamente relacionado com a quantidade de matéria orgânica degradada, logo um decréscimo na produção de gás pode indicar desequilíbrio no processo. Além disso, pode também ser uma consequência de oscilações na carga orgânica aplicada, ou mudanças no conteúdo de CO₂ no gás gerado. Quando se conhece a composição química do despejo, é possível prever a quantidade e a composição dos gases que deverão ser produzidos pela sua degradação anaeróbia, simplesmente através da formulação estequiométrica (McCarty, 1964).



A composição do gás produzido (%CH₄, %CO₂, %H₂S,...) é um reflexo do equilíbrio ecológico do reator anaeróbio. Um reator anaeróbio com alta atividade metanogênica terá uma %CH₄ elevada (65 - 75%) e baixa %CO₂. Se a metanogênese, por algum motivo, for parcialmente inibida, a %CO₂ aumentará sensivelmente, indicando um aumento da acidificação. Se na alimentação houver uma concentração elevada de sulfato, sulfito ou tiosulfato na forma combinada ou livre, certamente haverá uma elevada %H₂S no gás gerado. O aumento da %CO₂ pode advir também da reação de ácidos voláteis com a alcalinidade. A relação entre CH₄ e CO₂ é alterada significativamente só após severa inibição ou retardo da fase metanogênica, não sendo um parâmetro que indique o que está ocorrendo, mas sim o que ocorreu.

3.6.6. Remoção de Matéria Orgânica

Como toda a DQO removida do sistema é transferida para os gases (sem contabilizar a DQO consumida para a síntese e produção de energia), a DQO remanescente é aquela correspondente ao metano pois o CO₂ não exerce demanda de oxigênio visto que este carbono está totalmente oxidado.



Da equação acima conclui-se que cada grama de DQO removida corresponde a 0,35L de CH₄ nas CNTP. Assim, conhecendo-se a DQO afluyente e a eficiência provável do sistema, qualquer desvio da produção esperada de CH₄ é indicação de condições inadequadas no reator.

3.7. Efluente de Curtume e sua Toxicidade

O efluente de curtume tem um potencial tóxico muito elevado quando despejado sem tratamento em corpos receptores. Um fato que colabora para esta toxidez é a grande quantidade de produtos químicos que são utilizados nas diversas etapas do processamento do couro. A variabilidade nos processos, principalmente nas operações de acabamento, faz com que o tratamento desses efluentes sejam difíceis e economicamente dispendiosos. A seguir é apresentado um diagrama da fabricação de couros leves com uma definição sucinta sobre cada etapa dando ênfase aos produtos químicos utilizados.

3.7.1. Processo de Curtimento

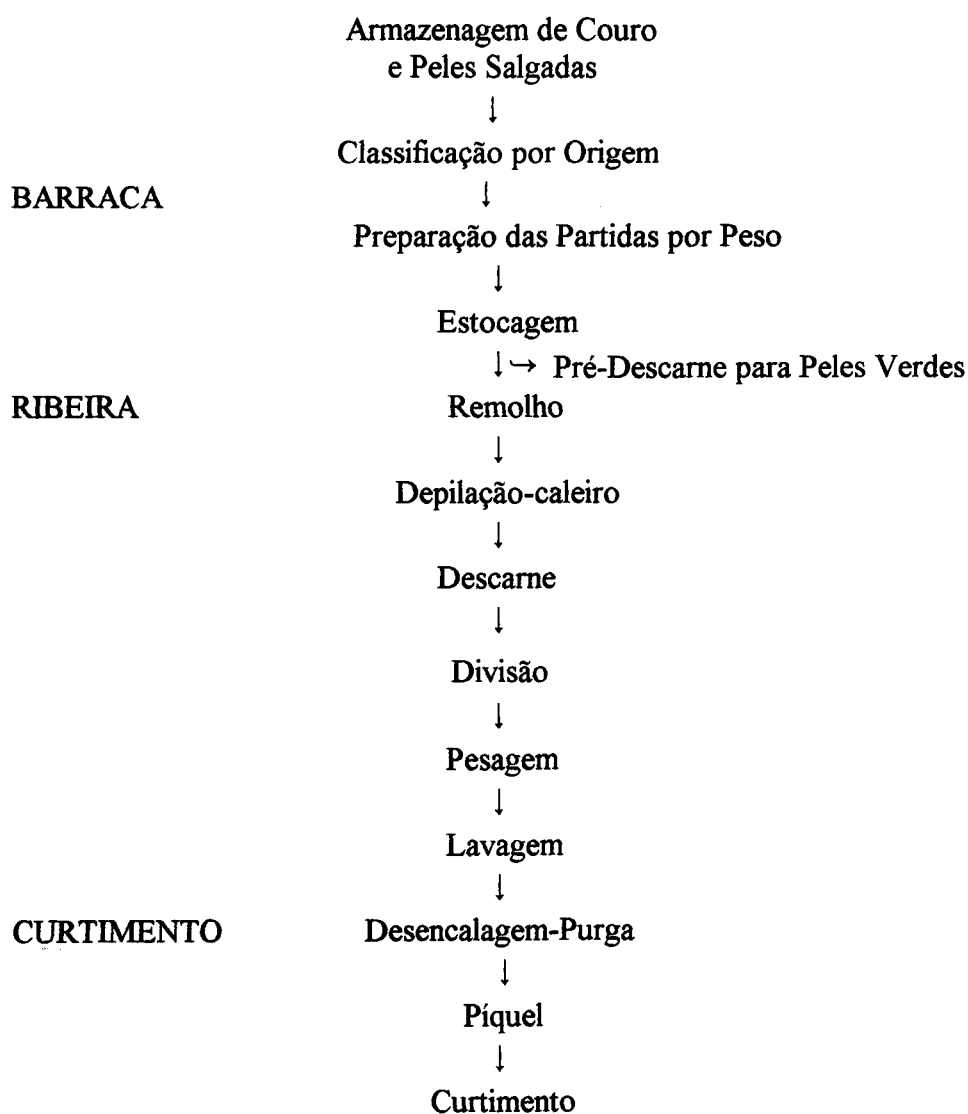


Figura 3.5. Fluxograma simplificado das operações de curtimento

A barraca ou depósito é o lugar onde as peles secas, salgadas ou verdes são armazenadas, classificadas, pesadas e estocadas.

Para peles verdes a primeira operação de ribeira é o pré-descarne que tem por finalidade remover gorduras, sebos e pelancas aderidas ao carnal. Esta matéria removida é enviada a graxaria sendo o segundo fator econômico de um curtume. Às peles salgadas e/ou secas deve-se promover um pré-remolho de 12 a 24 horas conforme o tipo de pele. O remolho tem por finalidade repor no menor tempo possível o teor de água das peles quando estas recobrem o animal. Além do grande volume de água utilizado (de 100 até 800% em relação ao peso das peles conforme o tipo destas), pode-se lançar mão de agentes auxiliares, tais como sais (NaCl , CaCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2S , NaHCO_3 , citrato de sódio), bases (NaOH , NH_4OH), ácidos (HCOOH), tensoativos, bactericidas e enzimas (Hoinacki, 1989).

Já a depilação e caleiro tem a função de remover os pelos e o sistema epidérmico, preparando as peles para as operações posteriores. Nesta etapa ocorrem diversas reações como a hidrólise da ligação dissulfeto, ação sobre o colagênio com formação de NH_3 e intumescimento dos tecidos. O processo mais utilizado é o sistema cal-sulfeto ($\text{Na}_2\text{S} + \text{Ca}(\text{OH})_2$), porém outros processos são de uso corrente dependendo do tipo de pele. Estes processos podem utilizar aminas e álcalis, bactérias, enzimas e ClO_2 . O volume de água utilizado pode chegar até a 300% do peso das peles (Hoinacki, 1989).

Após o caleiro, ocorre o descarne e a divisão que visa, respectivamente, eliminar os materiais aderidos ao carnal e separar a pele em duas camadas sendo denominadas de camada flor e raspa. A raspa é a matéria prima para camurças e camurções e a camada flor para couros nobres.

Na sequência do processamento do couro é realizada a desencalagem para remover substâncias alcalinas, livres ou combinadas, em peles submetidas as operações de depilação e encalagem. Na desencalagem são utilizados compostos como sais amoniacais (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), sais ácidos (NaHSO_3), ácidos orgânicos (Lático, Fórmico, Butírico e Sulfofáltico). O único ácido inorgânico utilizado é o ácido bórico. O volume de água utilizado pode variar de 20 a 100% em relação ao peso da camada flor (Hoinacki, 1989).

Na operação denominada purga ocorre a eliminação de materiais queratinosos degradados, digestão parcial destes materiais e cisões nas gorduras. São utilizadas enzimas proteolíticas e mais recentemente bolores como *Aspergillus niger* e *Aspergillus orizae*. Sais amoniacais são utilizados para afrouxar certas ligações favorecendo a ação das enzimas proteolíticas.

O píquel visa preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes. No píquel utiliza-se de 60 a 100% de água em relação ao peso das peles (camada flor). O pro-

cesso mais utilizado é o NaCl (6-10%)-H₂SO₄ (1-1,5%), podendo também ser empregado ácido fórmico, acético, clorídrico ou ácidos sulfônicos aromáticos. Quando a pele passou por todas estas operações já se encontra pronta para ser curtida.

Com o curtimento a pele se transforma em material estável e imputrescível. O número de substâncias capazes de agirem como curtentes não é muito significativo. Os curtentes inorgânicos mais utilizados são: Sais de Cromo, Sais de Zircônio, Sais de Alumínio e Sais de Ferro. Os curtentes orgânicos são: Taninos Vegetais, Taninos Sintéticos, Aldeídos, Parafinas Sulfocloradas e Resinas Acrílicas. Como é elevada a concentração de substâncias curtentes no banho de curtimento após o término desta operação, desenvolveram-se diversas técnicas de recuperação destes curtentes e novas tecnologias para otimizar o uso destas substâncias curtentes e minimizar, ao máximo estas perdas. Isto contribuiu para a redução dos custos de tratamento e produção dos couros. Na etapa de curtimento também são utilizados compostos auxiliares como Sulfito de Sódio, Ftalato de Sódio, Formiato de Sódio, Adipatos, Lactatos. Nas soluções curtentes (xarope) também são utilizados glicose, glicerina, sacarose ou SO₂, H₂SO₄ e Bicromato de Sódio (Hoinacki, 1989).

A operação de enxagüe visa uniformizar o teor de água no couro curtido que fica em torno de 45%. Após, o couro sofre o rebaixamento com o fim de igualar a sua espessura.

Na neutralização o pH é elevado de uma faixa entre 3,8 e 4,0 para 4,6 e 5,2 ou 5,2 e 5,7 dependendo da utilização dos couros. Os agentes de neutralização mais utilizados são: Bicarbonato de Sódio, Carbonato de Sódio, Bórax, Bicarbonato de Amônio, Sulfito de Sódio, Formiato de Sódio, Formiato de Cálcio, Acetato de Sódio, Tiosulfato de Sódio, Polifosfatos e Sais de Taninos Sintéticos. Complementando a neutralização há a necessidade de efetuar uma lavagem dos couros. O volume de água nesta operação é de 200 a 300% em relação ao peso das peles curtidas.

Antes do couro sofrer o processo de tingimento e acabamento, o mesmo deve passar por um recurtimento que além de corrigir a flor, permite o lixamento, amacia o couro, permite a estampagem e facilita a colagem na placa de secagem. O recurtimento pode ser efetuado com sais de Cromo, Alumínio, Zircônio, Taninos Vegetais e Sintéticos, Resinas Acrílicas, Melamínicas, Uréicas e Dicianodiamídicas e Glutaraldeídos (Hoinacki, 1989).

ACABAMENTO

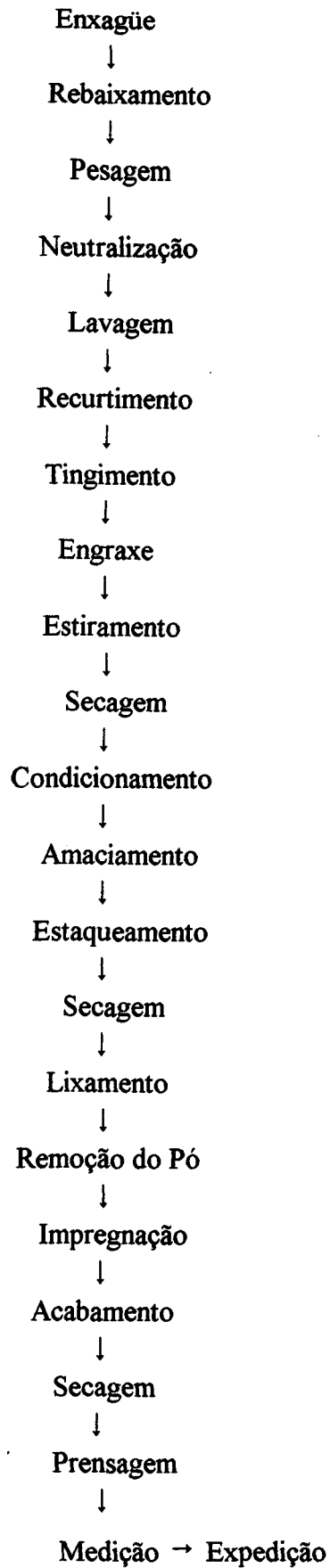


Figura 3.6. Fluxograma simplificado das operações de acabamento

Após o recurtimento efetua-se o tingimento. No tingimento empregam-se corantes a base de anilinas que podem ser sais de ácido sulfônico, azóicos, corantes básicos ou corantes complexo-metálicos (um átomo de Cromo ou Cobalto complexado por uma ou duas moléculas de corante). O pH dos banhos de tingimento varia conforme o corante e o fixador utilizado. Os valores de pH para fixação variam de 6,0 para corantes diretos até 3,0 a 3,5 para corantes ácidos onde se utiliza ácido acético ou fórmico na proporção de 50% da quantidade do corante utilizado (Hoinacki, 1989).

O engraxe, que é a operação subsequente, visa conferir maciez ao couro. No engraxe são utilizados óleos na forma de emulsões onde a temperatura de trabalho situa-se entre 60 e 65°C. Os tensoativos utilizados podem ser aniônicos (óleos sulfitados ou sulfatados), catiônicos, não iônicos ou anfóteros. O pH nestes banhos pode variar de 1 a 10 conforme o processo utilizado.

Logo depois do engraxe há uma operação de lavagem dos couros e secagem até um conteúdo de umidade de 14%. Esta secagem serve para uniformizar a umidade nos couros. Desta operação até a expedição do couro, praticamente não há mais contribuição de efluentes líquidos. Na preparação para o acabamento final o couro é condicionado, ou seja, sua umidade é elevada para 28-32%. Na sequência o couro é amaciado em máquinas tipo "jacaré" ou em fulão de bater. Concluído o amaciamento, a umidade é reduzida até 14%, e então é efetuado o recorte para retirar dobras e partes inaproveitáveis. Após, faz-se o lixamento para eliminar certos defeitos da flor e melhorar o aspecto material e por fim é feita a eliminação do pó residual (Hoinacki, 1989).

A operação de acabamento confere ao couro sua apresentação e aspecto definitivo. Geralmente são aplicadas três camadas: uma camada de pré-fundo para igualizar a superfície, uma segunda camada de pigmentação e uma terceira camada de lustro e proteção das camadas subjacentes. A aplicação pode ser através de aplicador de pelúcia ou escova, com pistolas, máquinas de pistolar, aplicação de cortina, aplicação com máquinas rotativas contínua (multiponto). O couro pode sofrer secagem ao ar ou em túnel (Hoinacki, 1989).

Por último, o couro sofre a prensagem (estampagem), lustro, medição e está pronto para comercialização e posterior utilização.

3.7.2. Efluente de Curtume

Baseado no processamento de couros descrito anteriormente, tem-se a noção do quanto é complexo o efluente de curtume. No setor de ribeira, o efluente mantém-se com características

constantes, pois não há mudança brusca a não ser em caso de alterações no processo. Diversos pesquisadores como Feikes (1989), Kumar e Khanna (1991), Mata-Alvarez e colaboradores (1991), Bailey (1983), Braile (1979), Aloy, Folachier e Vulliermet (1977), citam as operações de ribeira como aquelas que mais contribuem com a carga poluidora e íons como Ca^{+2} , S^{-2} , Cr^{+3} . Esta carga poluidora tem sido grandemente diminuída graças a melhoria nas técnicas de reutilização de banhos (remolho, caleiro, purga), recuperação de Cr^{+3} (curtimento clássico), banhos compactos (Píquel e após curtimento no mesmo banho) e técnicas de curtimento autoesgotante, descalcagem com CO_2 , etc. Com isso houve um considerável ganho tanto em termos ambientais como no custo do processamento do couro e tratamento de efluentes. Mesmo com o emprego de técnicas minimizadoras da carga poluente, proveniente da ribeira, este setor ainda é aquele que contribui com a maior parcela.

Entretanto, no setor de recurtimento e acabamento estão as maiores variações nas características dos efluentes deste setor, tendo altas concentrações de SO_4^{-2} , taninos, acidez, corantes, resinas, óleos, etc. As técnicas de otimização limitam-se ao reaproveitamento dos banhos de lavagem (técnica pouco empregada). A variabilidade do efluente é devida, em grande parte, a flexibilidade operacional necessária ao recurtimento e acabamento. Um curtume moderno que processa o couro até o acabamento final deve ter condições de recurtir o couro com diversos tipos de recurtentes. Isto faz com que o efluente deste setor seja complexo, exigindo do sistema de tratamento uma alta performance quanto a eficiência e resistência a choques de carga, toxicidade e pH, o que faz ser imperativo uma equalização de vazão e carga.

3.7.3. Tratamento Anaeróbio em Efluentes de Curtume

Poucas experiências tratando efluentes de curtume com processos anaeróbios têm sido relatadas. Kumar e Khanna (1991), utilizaram um reator tipo UASB para tratar efluentes de curtume previamente sedimentado. Para inibir a ação das BRS utilizaram 0,5mM de molibdato de sódio. No reator de controle (sem molibdato de sódio) houve uma redução de DQO de 58%, enquanto no reator utilizando molibdato de sódio esta redução foi de 80%. O efluente tratado foi de ribeira. Já Bailey e colaboradores (1983) utilizaram um filtro anaeróbio para efetuar o tratamento primário, obtendo redução de DQO de 40-60%. Não houve adição de nenhum composto inibidor de BRS, visto que as características do filtro anaeróbio suportam melhor os efeitos tóxicos. Em outro experimento, diluindo-se efluente de curtume com efluente doméstico atingiu-se uma redução de 80% de DQO (Khursheed *et al.*, 1991). O reator utilizado foi do tipo UASB. A

diluição variou de 1:20 até 1:2. A remoção de cromo foi de 40-50% e a concentração de S^{-2} na saída do reator foi de 356 mg/L com o pH variando entre 7,0 e 7,6.

3.8. Toxicidade de Efluentes de Curtume para Processos Anaeróbios

As principais substâncias tóxicas para processos anaeróbios contidas nos efluentes de curtume são os agentes tanantes, anilinas, SO_4^{-2} (devido a redução para S^{-2}), S^{-2} , Cr^{+3} , Na^+ e Ca^{+2} . Substâncias formadas no decorrer do processo como ácido acético, butírico e propiônico podem ser tóxicas dependendo da concentração em que se encontram.

3.8.1. Sódio e Cálcio

O Na^+ e o Ca^{+2} são íons comuns no processo de curtimento. O Ca^{+2} aparece como $Ca(OH)_2$ no caleiro e como sal orgânico auxiliar de diversas etapas no processo. O Na^+ como $NaCl$ é utilizado para conservar as peles e no píquel e como sal orgânico. Sabe-se que a toxicidade dos sais é associada ao cátion e não ao ânion (McCarty, 1964). A toxicidade derivada do Na^+ somente é significativa em concentrações elevadas, pois entre 100 e 200 mg/L é considerada estimulante para a atividade anaeróbia; entre 3.500 e 5.500 mg/L é moderadamente inibitória porém o sistema após aclimatação volta a operar com a eficiência anterior e acima de 8.000 mg/L torna-se fortemente inibitório (McCarty, 1964). Estudos realizados por Jackson-Moss (1989) mostraram que em sistemas anaeróbios operando com até 5.700 mg/l de sódio não houve redução significativa da eficiência mas sim, um aumento da % CH_4 no biogás (~75% para 85%). Concentrações de Na^+ de 4, 6, 8 e 10 g/L inibiram a metanogênese em 6,17, 20 e 33% respectivamente (Shin, 1994).

O cálcio torna-se fortemente tóxico a partir de 8.000 mg/l e é moderadamente tóxico em concentrações entre 2.500 e 4.500 mg/L. O cálcio pode combinar-se com lípidios, diminuindo assim sua toxicidade e a ação dos lípidios sobre os grânulos.

3.8.2. Taninos

Os taninos naturais são compostos hidrolisáveis pertencente a classe dos fenóis di-hidroxisubstituídos do tipo catequínico e compostos pertencentes a classe dos fenóis tri-hidroxisubstituídos do tipo pirogalol. Para a cadeia trófica anaeróbia aclimatar-se e iniciar a degradação

dos taninos pirocatequínicos é necessário, *in vitro*, quase três semanas (Healy e Young, 1979 *apud* Mata-Alvarez *et al.*, 1991). A metanogênese foi inibida em 50% com concentrações de 1.200 mg/L deste tanino (Sheridan *et al.*, 1985 *apud* Mata-Alvarez, 1991). Em relação ao pirogalol não há evidências a respeito da toxicidade e degradabilidade deste composto. Acredita-se que as bactérias capazes de degradar o ácido siríngico (fração aromática da lignina), são capazes de mineralizar também o pirogalol que é um intermediário da bioconversão anaeróbia do ácido siríngico a metano (Kaise e Hanselmann, 1982 *apud* Mata-Alvarez *et al.*, 1991).

Em um processo com separação de fases tratando efluentes de vinícola, com alta concentração de taninos o reator acidogênico degradou 30% dos taninos quando a concentração destes era de 800 mg/L e não houve influência dos taninos sobre a atividade acidogênica e das BRS. No reator metanogênico houve uma inibição das BRS quando a concentração de taninos aumentou de 90 mg/L para 200 mg/L e a produção de metano caiu de 65% para 50% quando esta concentração passou a ser 500-600 mg/L.

Efluente contendo 4.500 mg/L de taninos, foi tratado com filtro anaeróbio operando com um TRH entre 12-24 horas com redução desta concentração entre 70-90% (Arora e Chattopdhy, 1980 *apud* Khursheed e Siddiqi, 1991). Já com 700 mg/L de ácido galotânico houve uma inibição de 50% da metanogênese (Field e Lettinga, 1987).

3.8.3. Cromo

O teor de cromo nos efluentes de curtume diminuiu em cerca de 65-75% com a técnica de recuperação de cromo ou banho autoesgotante. Atualmente os níveis de cromo, no efluente homogeneizado, para um curtume com produção de 1.200-1.500 couros ao dia está abaixo de 10 mg/L, atingindo níveis não maiores que 40 mg/L quando a operação de recurtimento é significativa.

Os sistemas anaeróbios possuem ambiente redutor. Isto implica que o Cr^{+6} é reduzido rapidamente a Cr^{+3} e forma hidróxido insolúvel em pH 7,0 com o que diminui a toxicidade deste em relação as bactérias anaeróbias. Um ponto desfavorável, principalmente em reatores onde a presença de S^{-2} é considerável é que o Cr^{+3} não forma sulfetos suficientemente insolúveis, com isso não há uma diminuição do efeito de ambos os íons. Na biomassa de um reator anaeróbio, as concentrações de Cr^{+3} são consideradas inibidoras quando excederem 2,5% dos sólidos totais presentes (Mosey, 1976).

Em pH 7,0 o Cr^{+3} existe, praticamente, na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que precipita no interior

do reator. Como para ocorrer a penetração para o interior da célula necessariamente deve estar na forma dissociada, sua toxicidade é grandemente diminuída. Porém diversos pesquisadores divergem quanto as concentrações que causam inibição. Isto pode ser devido ao método que empregam e analisam o efeito tóxico, isto é, se é com ou sem aclimatação, se somente algumas espécies de bactérias são avaliadas, etc. Estudos envolvendo as bactérias acetoclásticas mostram que 12 mg/L de Cr^{+3} foram suficientes para diminuir em 50% a atividade metanogênica destas, sendo que a população de *Methanotrix* foi reduzida a 1% quando submetida a 500mg/L de Cr^{+3} e 8.000 mg/L de NH_4^+ (Soubes *et al.*, 1994). Isto demonstra que o efeito tóxico varia em cada espécie. Outro estudo mostra que 53 mg/L de Cr^{+3} inibiu totalmente a atividade de *Methanotrix* (Fernández *et al.*, 1991 *apud* Soubes *et al.*, 1994). Já Barth *et al.* (1965), não encontraram correlação entre falha no digestor com metal solúvel e que 10 mg/L no afluente não afetou a digestão. Em outro estudo, Gould e Genetelli (1976) mostraram que o cromo, em lodo anaeróbio tem a seguinte partição em valores médios: 92,9% particulado e 7,1% supracoloidal. Na forma coloidal e dissolvida não houve detecção de cromo. Cita também as possíveis formas em que os metais podem ser encontrados no lodo, transcritas abaixo:

1. Solúvel
 - a) Iônica
 - b) Complexos Orgânicos
 - c) Complexos Inorgânicos
2. Coprecipitados em Óxidos Metálicos
3. Precipitados
4. Adsorvidos
 - a) Física
 - b) Quimiossorção
5. Complexos Organometálicos
 - a) Complexos Simples
 - b) Quelação
6. Resíduos Biológicos

Hayes e Theis (1978), afirmam que de 30 a 60% dos metais estão associados com a biomassa (~40% para o cromo), sendo que destes, somente 1% exocelularmente e o restante situa-se no interior das células. Se, por um aspecto a biossorção compete com a precipitação química na remoção de metais, é também verdade que o mecanismo de transporte para o interior da célula possui uma função primordial no processo de biossorção já que, no caso do cromo, o transporte

para o exterior torna-se muito difícil. Este metal bioissorvido fica em torno da parede celular através de complexação com proteínas e agrupamentos ácidos em seus sítios ligantes. Quanto aos efeitos tóxicos, acima de 130 mg/L de cromo foi observado inibição do processo anaeróbio e 260 mg/L a concentração tóxica, sendo que este limite coincidia com a máxima taxa de fixação das bactérias.

Theis e Hayes (1980) estudaram o comportamento de Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn no ambiente anaeróbio e concluíram que :

1. A distribuição de metais é entre precipitados inorgânicos e fração de biomassa do lodo;
2. O equilíbrio envolvendo a distribuição de metais é rapidamente estabelecido;
3. Fortes evidências sugerem o transporte ativo dos metais para o interior das células.

Como resultado deste estudo foi formulada uma tabela (Tabela 3.10) onde está sumarizado a interação de metais na digestão anaeróbia.

As bactérias anaeróbias possuem uma grande capacidade de aclimação visto que quando tratadas com concentrações crescentes de Cr^{+3} não houve alteração na percentagem de remoção de DQO até 5.000 mg/L, quando então a produção de gás começou a decrescer significativamente (Jackson-Moss *et al.*, 1988). Kouzeli-Katsiri e Kartsonas (1986), citam como início de inibição uma concentração de 120-300 mg/L e 200-500 mg/L como colapso no sistema.

TABELA 3.10. INTERAÇÃO ENTRE METAIS E BIOMASSA ANAERÓBIA

	Fixação Biomassa pH 7,0	Solubilidade	Toxicidade Relativa	Afinidade c/ Biomassa	Variabilidade
Maior	Cr	Cr	Ni	Pb	Zn
	Pb	Ni	Cu	Cu	Ni
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu
	Cd	Cd	Cd	Zn	Cd
	Ni	Pb	Cr	Ni	Pb
Menor	Zn	Cu	Zn	Cr	Cr

FONTE: THEIS E HAYES (1980)

3.8.4. Sulfato e Sulfeto

A toxicidade do S^{-2} em processos anaeróbios é dependente da concentração, pH (influenciará a espécie iônica), tipo de reator e processo, composição do substrato e o estado em que o S^{-2} se encontra. Os sulfetos insolúveis não são tóxicos. Na degradação de celulose a metano, o efeito tóxico de diferentes compostos de enxofre aumenta da seguinte forma:



McCarty (1964), cita que uma concentração entre 50 e 100 mg/L de S^{-2} solúvel pode ser tolerada sem aclimação e até 200 mg/L de S^{-2} com aclimação. Acima deste valor o processo é severamente inibido. Atualmente sabe-se que de acordo com o tipo de reator o processo pode suportar concentrações mais elevadas de S^{-2} solúveis sem comprometimento ou com o mínimo comprometimento da performance do processo. Em reator UASB tratando efluentes de curtume diluído na proporção de 1:2, com efluentes domésticos, houve uma concentração de S^{-2} de 356 mg/L com redução de DQO de 80% mantendo o pH entre 7,0 e 7,6 (Khursheed e Siddiqi, 1991). Em outro estudo tratando efluente de curtume com reator de contato anaeróbio houve uma remoção de 65,2% de DQO com até 600 mg/L de S^{-2} em pH 8,0 (Bailey *et al.*, 1983). Já Parkin e Speece (1983), operaram um filtro anaeróbio aclimatado com até 600 mg/L de S^{-2} , não observando deterioração significativa na performance do processo. Como em efluentes com alta concentração de SO_4^{-2} há o aparecimento de S^{-2} e sabendo-se que as BRS não apresentam a mesma capacidade de fixação em um meio suporte, é interessante utilizar reatores com meio suporte (Filtro Anaeróbio, Leito Suspenso, Leito Fluidificado), para diminuir a competição pelo substrato e a toxicidade do S^{-2} sobre as BPM.

Além das BPM serem atingidas pela toxicidade de S^{-2} outras bactérias também o são, inclusive as BRS. As bactérias consumidoras de propionato foram inibidas três vezes mais do que aquelas que utilizam butirato e acetato quando a concentração de H_2S , variou entre 20 e 300 mg/L e o pH entre 6,5 e 7,7 (Oleszkiewicz *et al.*, 1989 apud McCartney e Oleszkiewicz, 1991). "As BRS são mais sensíveis a altas concentrações de sulfetos ionizados do que as BPM, enquanto ambas são sensíveis a H_2S " (Hilton e Oleszkiewicz, 1988 apud McCartney e Oleszkiewicz, 1991). Isto demonstra a importância do pH no controle da toxicidade do S^{-2} , pois altas concentrações de S^{-2} e HS^{-} e baixas concentrações de H_2S são atingidas em pH superior a 7,0, como mostra a figura 3.7.

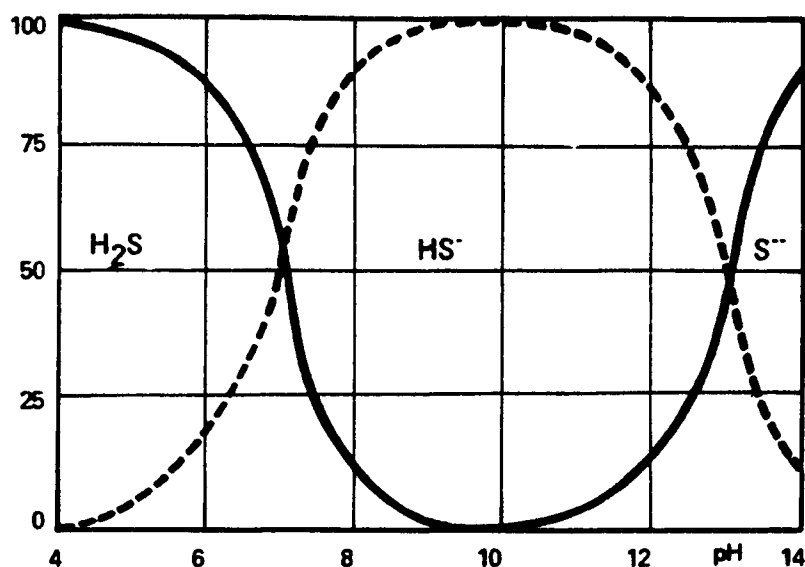


Figura 3.7. Influência do valor do pH sobre o equilíbrio do sulfeto na água.

FONTE: ALOY *et al.*, 197_

McCartney e Oleszkiewicz (1991), mostraram que a degradação de lactato apresentou uma alta concentração de propionato que não foi degradado a acetato devido a inibição provocada por S^{2-} . As BRS foram totalmente inibidas (não constatou-se redução de SO_4^{-2}) quando a concentração de S^{2-} alcançou 851 mg/l e H_2S 231 mg/L em pH 7,33. A redução de DQO alcançou 56,6% e foi devido a produção de metano.

Em escala real, um reator híbrido tratando efluentes de indústria de ácido cítrico operou com 580 mg/L de S^{2-} e redução de DQO de 52%. As alterações observadas foram um declínio acentuado dos grânulos que foram substituídos por lodo floculado e a diminuição da atividade metanogênica das bactérias acetoclásticas. Como consequência, o CH_4 produzido foi devido as bactérias hidrogenotróficas. Estudos em laboratório com reatores híbridos tratando efluentes com e sem SO_4^{-2} , tendo ambos inoculado o mesmo lodo que foi inoculado no reator em escala real, apresentaram redução na atividade metanogênica das bactérias acetoclásticas, porém o reator alimentado com SO_4^{-2} teve a redução mais acentuada. A atividade metanogênica a partir de butirato e propionato, também foi severamente inibida no reator em escala real e o piloto alimentado com SO_4^{-2} . Uma explicação para isso é o possível aumento na pressão parcial de H_2 e a inibição da associação sintrófica. No reator sem SO_4^{-2} não houve inibição, inclusive no fundo e na metade do reator ocorreu um aumento desta atividade. É de salientar que a atividade metanogênica das bactérias acetoclásticas foi mais inibida na parte da biomassa fixada no meio suporte do que na

biomassa em suspensão. Isto foi comum aos reatores em escala real e em escala piloto (Colleran *et al.*, 1994).

A toxicidade advinda puramente do SO_4^{-2} é a menos prejudicial aos sistemas anaeróbios, porém foi constatado que concentrações entre 2 e 4 g/L afetam a acidogênese (Shin *et al.*, 1992 *apud* Colleran *et al.*, 1994).

Diversas técnicas podem ser utilizadas para diminuir o efeito tóxico do S^{-2} , como por exemplo: arraste com gás para diminuir a concentração de H_2S no reator, adição de um íon metálico para formar sulfetos insolúveis e precipitá-los, adição de molibdato de sódio para inibir a atividade das BRS e escolha correta do tipo de reator para que as espécies que dominem o processo sofram o menos possível os efeitos do S^{-2} .

4. METODOLOGIA

Em uma primeira etapa foram efetuadas análises para caracterizar o efluente do curtume onde seria desenvolvida a pesquisa e com isso fundamentar a escolha do processo mais adequado, faixa de valores dos parâmetros operacionais e a necessidade de adição de nutrientes. As amostras para análise foram retiradas do tanque de homogeneização. A tabela abaixo apresenta os resultados destas análises.

TABELA 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE - ANO 1993

	04/06	15/06	17/06	23/07	29/07	04/08	10/08	18/08	27/09	Média	Desvio Padrão
Cr	19,5	26	20,8	10,6	0,75	10,6	3,8	19	15	14	8,27
DBO ₅	790	892	992	3.360	3.200	1.500	1.640	3.220	800	1.822	1.119,09
DQO	2.080	2.229	2.480	4.112	6.448	2.864	5.168	7.728	2.576	3.965	2.052,67
N _{Total}	72	88,9	181	378	289	272	440	392	140	250,2	136,47
SS	316	572	346	3.886	3.226	1.750	1.496	7.792	----- -	2.423	2.538,36
SO ₄ ⁻²	1.714	1.648	1.381	1.000	950	1.400	1.400	1.800	----- -	1.412	312,10
R ₁	1,21	1,61	1,8	4,11	6,88	2,05	3,69	4,29	----- -	3,20	1,91
R ₂	28,9	25,1	13,7	10,9	22,3	10,6	11,8	19,7	18,4	17,92	6,64

Unidades em mg/L, exceto DBO₅ e DQO em mgO₂/l;

R₁ - Razão DQO/SO₄⁻²; R₂ - Razão DQO:N_{Total}.

O processo anaeróbio em duas fases (acidogênica e metanogênica) foi escolhido devido as características apresentadas pelo efluente e a grande variabilidade deste, observada quando da produção de diferentes tipos de couro no setor de acabamento, concentrações de cromo originadas no setor de recurtimento e a complexidade do efluente originada pelos corantes e agentes tanantes no recurtimento e acabamento. A fase acidogênica teria então três funções:

- 1^a- Degradar parcialmente compostos como tanantes e corantes;
- 2^a- Retirar o cromo do sistema através do descarte de excesso de lodo no sedimentador que precede o reator metanogênico e
- 3^a- Reduzir o sulfato a sulfeto. Com isso poderia haver uma retirada de S⁻² no reator acidogênico, na forma de H₂S, em pH levemente ácido que não prejudique o processo de hidrólise e acidi-

ficação, possibilitando um aumento da concentração de H_2S . Esta retirada do enxofre reduzido na forma de H_2S reduziria a concentração de S^{-2} na alimentação do reator metanogênico, diminuindo assim o efeito tóxico deste às BPM.

Uma etapa para promover acidificação de 20 a 40% em termos de DQO em efluentes ditos complexos é benéfica para a performance do processo (Lettinga e Hulshoff, 1992), pois aumenta a DQO solúvel no reator metanogênico e as populações de bactérias fermentativas são favorecidas no reator acidogênico, bem como as bactérias metanogênicas no reator metanogênico. Existem, basicamente, duas estratégias para controlar o processo de hidrólise e/ou acidificação: controle de pH e/ou TRC (Zhang e Noike, 1991). Optou-se pelo controle de TRC que apresenta a vantagem de uma retirada mais efetiva do cromo, o que reduz a toxicidade deste para as BPM. Na faixa de pH entre 6,5 e 7,0 o cromo é majoritariamente insolúvel. O cromo insolúvel precipita no sedimentador agregado aos sólidos, enquanto o cromo solúvel, para ser descartado, deve ser biosorvido.

A redução de SO_4^{-2} no reator acidogênico diminui a competição entre as BRS e BPM pelo substrato (CH_3COOH e $H_2 + CO_2$) no reator metanogênico, o que favorece as BPM. A diminuição da competição pelo substrato acontece pelo aumento da razão DQO/SO_4^{-2} o que favorece as BPM (Anderson *et al.*, 1986). A quantidade de SO_4^{-2} reduzido resultaria em uma concentração de S^{-2} na alimentação do reator metanogênico. Porém como relatado por diversos pesquisadores (Kursheed e Siddiqi, 1991; Bailey *et al.*, 1983; Colleran *et al.*, 1994; Parkin e Speece, 1983; Oleszkiewicz *et al.*, 1987 *apud* McCartney e Oleszkiewicz, 1991) pode-se conseguir aclimação das BPM em ambientes com altas concentrações de sulfeto.

4.1. Estação Piloto

4.1.1. Localização

A estação piloto foi instalada no Curtume Bühler, no Município de Ivoti, Estado do Rio Grande do Sul. O Curtume Bühler, produz couro para exportação e para o setor calçadista. Este curtume é classificado como curtume completo, isto é, beneficia o couro até o acabamento final quando este está pronto para ser utilizado pela indústria calçadista e de vestuário.

4.1.2. Descrição da Estação Piloto

A estação piloto consistiu de um tanque pulmão, reator acidogênico, sedimentador e reator metanogênico como mostra a figura 4.1.

O efluente fluía do tanque de homogeneização da estação de tratamento de efluente do curtume para uma peneira estática autolimpante, onde eram retirados os sólidos grosseiros que poderiam obstruir o sistema de alimentação. Da peneira estática o efluente entrava no tanque pulmão da estação piloto do qual era recalado para o reator acidogênico passando antes por um trocador de calor para elevar a temperatura do afluente a uma faixa de 32-38 °C. Para o tanque pulmão utilizou-se um tanque de fibrocimento de 1.000 litros. A vazão de entrada no tanque pulmão era elevada para que o TRH fosse mantido baixo e assim não ocorresse nenhuma alteração nas características do afluente devido a ação microbiológica. Para evitar deposição de sólidos, o tanque pulmão possuía um sistema de mistura de 1Hp de potência.

Já, o reator acidogênico foi construído com chapas de aço e seu regime hidráulico de mistura completa, sendo esta mantida por um sistema de agitação mecânica acionado por ar comprimido (Marca Rühwerk (modelo R1-72), a 60 rpm. Do reator acidogênico o efluente passava por um sedimentador onde, por gravidade, ocorria uma remoção de sólidos sendo estes reciclados e/ou descartados. Com isso o afluente do reator metanogênico sofria um decréscimo na concentração de sólidos e metais. O pH neste reator era lido por um medidor de pH (Marca Digimed, Modelo TH 11) cuja sonda situava-se na parte superior do reator e alcançava a profundidade de 35cm a partir do nível do reator. A temperatura também era lida no próprio reator utilizando um termômetro de mercúrio instalado na parte superior do reator cujo bulbo estava imerso 25 cm.

As tubulações eram de PVC com diâmetro de 20mm. O gás coletado passava por um selo hídrico e seu volume era medido por deslocamento de coluna de água. A alimentação era efetuada por uma bomba helicoidal marca Netzsch (Modelo 3.NU.08) regulada por um conversor de frequência marca WEG (Modelo CFW - 02).

A seguir estão tabeladas as dimensões do tanque de homogeneização, trocador de calor, reatores acidogênico e metanogênico e sedimentador

TABELA 4.2. DIMENSÕES DA ESTAÇÃO PILOTO

	Volume (m ³)	Altura (m)	Diâmetro (m)	Largura (m)
Tanque Pulmão	1,00	1,30	1,00	-----
Trocador Calor	0,1	0,80	0,40	-----
R. Acidogênico	0,320	1,25	0,57	-----
Sedimentador	0,100	0,60	-----	0,40
R. Metanogênico	0,440	4,0	0,40	-----

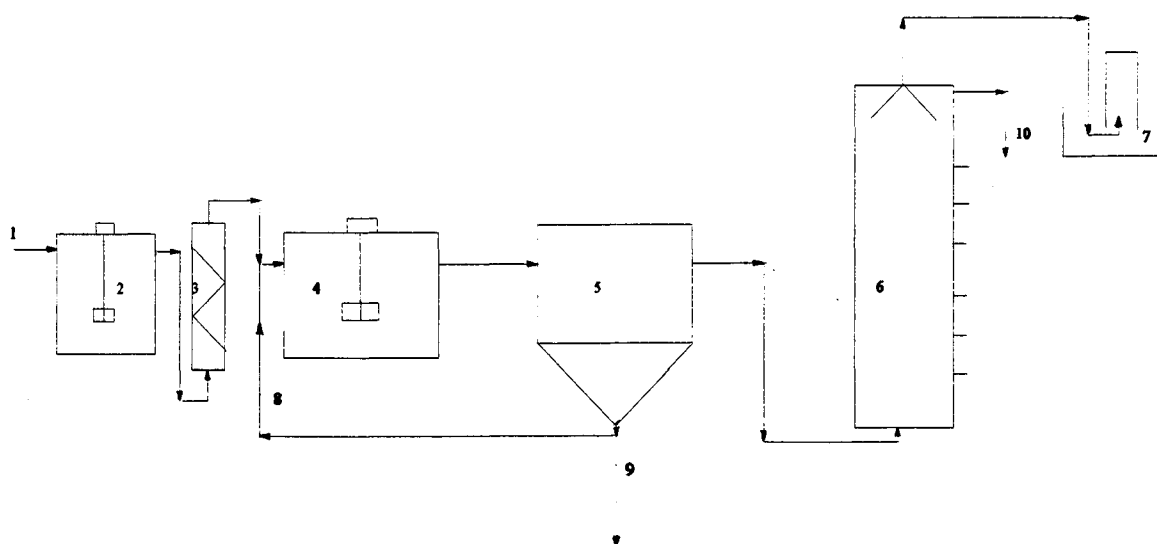


Figura 4.1.. Esquema da Estação Piloto (sem escala)

- 1 - Efluente do tanque de homogeneização da estação de tratamento do curtume;
- 2 - Tanque Pulmão da estação piloto;
- 3 - Trocador de calor;
- 4 - Reator Acidogênico;
- 5 - Sedimentador;
- 6 - Reator Metanogênico;
- 7 - Medidor de produção de gás;
- 8 - Reciclo do lodo para o reator acidogênico;
- 9 - Descarte do excesso de lodo;
- 10 - Efluente final.

4.1.3. Reator Metanogênico

O reator metanogênico foi subdividido, abaixo do separador gás-líquido-sólido, em man- to de lodo com fluxo ascendente (UASB) na metade inferior e na sua metade superior em filtro anaeróbio. O separador de gás-líquido-sólido era utilizado para a coleta do gás gerado e sedimen- tação da biomassa arrastada para fora do filtro anaeróbio. No recheio do filtro utilizou-se anéis Pall, de polipropileno com 38mm de diâmetro e altura, área superficial específica de $128 \text{ m}^2/\text{m}^3$, peso $70 \text{ Kg}/\text{m}^3$ e percentual de volume livre de 91%.

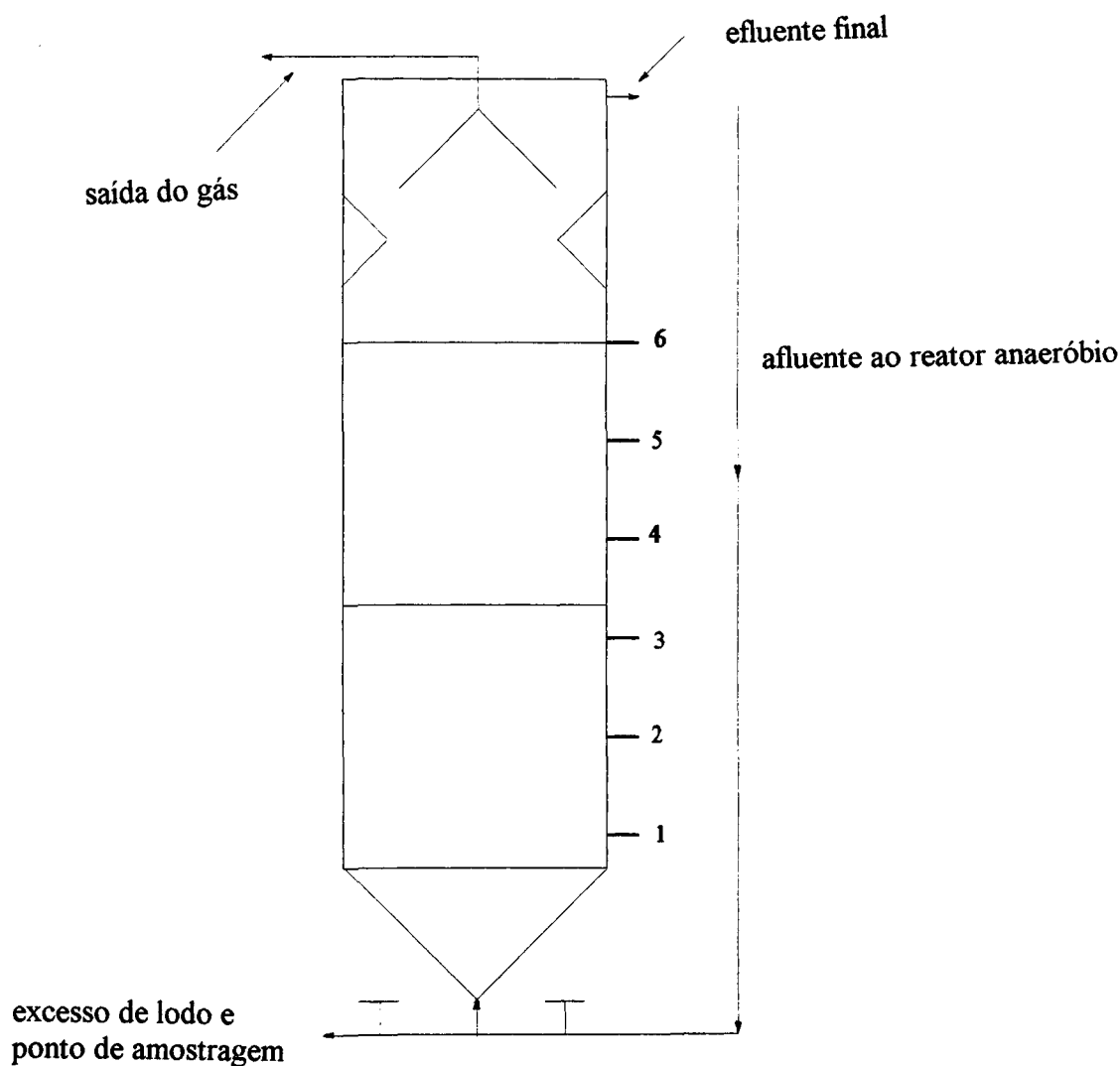


Figura 4.2. Esquema do Reator Metanogênico (sem escala)

As tomadas de amostra foram realizadas nos pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mais o ponto na base do reator (cone).

O fluxo no reator metanogênico era ascendente e o regime hidráulico aproximava-se de mistura completa no manto de lodo e fluxo de pistão no filtro anaeróbio. O reator metanogênico foi construído com tubo de PVC de 400mm e o fundo deste de forma cônica para melhor distribuir o afluente. O separador gás-líquido-sólido, de forma cônica, possuía um diâmetro na base do cone de 250mm. A velocidade de passagem do efluente líquido entre o separador e a parede do reator era de 1,13 a 2,26 m/h e a taxa de aplicação no sedimentador de 0,16 a 0,32 m/h para a faixa de TRH de 24 a 12h, o que está de acordo com os valores propostos por Souza (1986) que são, no máximo 3 a 5 m/h e 1,2 a 1,5 m/h, respectivamente. A velocidade de passagem (V_p) do efluente entre o separador gás-líquido-sólido foi calculada da seguinte forma:

$$V_p = Q/A_p$$

onde: Q = vazão da alimentação (m^3/h)

A_p = Área de passagem (m^2)

A área de passagem foi calculada por diferença de áreas como segue

$$A_p = A_r - A_c$$

onde: A_r - Área de reator transversal ao fluxo (m^2);

A_c - Área da base do cone (m^2).

$$A_r = (\pi D_r^2)/4 \quad e$$

$$A_c = (\pi D_c^2)/4$$

D_r = Diâmetro do reator (m);

D_c = Diâmetro da base do cone (m).

A taxa de aplicação superficial no sedimentador, neste caso, é a própria velocidade ascensional (V_{asc}) que é dada por:

$$V_{asc} = Q/A_r$$

4.2. Inóculo

Devido ao longo tempo necessário para atingir o regime permanente em um processo anaeróbio, o reator acidogênico foi inoculado com lodo oriundo do descarte do sistema de lodo ativado do próprio curtume e o reator metanogênico com lodo de um reator anaeróbio tratando efluentes de indústria de gelatina. Teste de atividade metanogênica (Monteggia, 1991) tendo como substrato acetato de sódio apresentou resultado de 16,2 mL de gás/g SSV.h nas CNTP. As características dos lodos estão tabeladas abaixo.

TABELA 4.3. CARACTERÍSTICAS DO INÓCULO

	R. Acidogênico	R. Metanogênico
ST (mg/l)	22.168	84.205
SVT (mg/l)	7.560	59.740

Em ambos os reatores o volume de lodo inoculado foi de 200 litros. Considerando o volume total do reator metanogênico a concentração de lodo resultante estabeleceu-se em 23.896 mg/l de SVT.

4.3. Características Operacionais

4.3.1. Temperatura

A temperatura foi mantida entre 32-38 °C durante todo o experimento nos dois reatores. A alimentação do reator acidogênico foi aquecida em um trocador de calor que funcionava com duas resistências. A água do trocador de calor circulava em torno do reator metanogênico, por intermédio de mangueiras, para manter a temperatura deste na faixa mencionada. Para medir a temperatura da água de aquecimento utilizou-se um termopar ligado a um controlador "liga - desliga" que comandava as resistências.

4.3.2. pH

Inicialmente tentou-se estudar a fase acidogênica em diferentes faixas de pH. Para isso

foi instalado no sistema um controle de pH automático. Porém, devido a problemas na rede de energia elétrica, naquele local, as válvulas solenóides não resistiram as diferenças de voltagem comprometendo o controle de pH. Desta forma resolveu-se abandonar os estudos a respeito da acidificação a diferentes faixas de pH. No reator acidogênico um medidor de pH media constantemente o pH. Quando ocorria decréscimo de pH para valores menores que 6,0, no reator acidogênico, procedia-se uma imediata correção do pH para valores entre 6,5 e 7,0 tanto no reator acidogênico como no tanque de homogeneização. Esta correção foi necessária pelo motivo que nesta faixa de pH, o cromo existe preponderantemente na forma hidróxida, diminuindo assim a sua toxicidade. O enxofre reduzido, encontra-se majoritariamente, na forma de S^{-2} que é a forma menos tóxica. Outro motivo, é que o risco de um possível desequilíbrio, na população microbiana do reator metanogênico, favorecendo a acidogênese, é minimizado. Em alguns períodos houve a necessidade de neutralizar o pH inclusive no sedimentador para não comprometer o reator metanogênico.

4.3.3. Tempo de Residência Hidráulica (TRH) e Carga Orgânica

O experimento foi projetado para atuar com três tempos de retenção hidráulica diferentes, a saber: 41h; 27,33h e 20,5h.

A carga orgânica aplicada inicial foi calculada com base nos resultados de análises efetuadas previamente e é expressa da seguinte forma:

$$CO = (Q \times DQO) / (V_r \times 1.000)$$

onde: CO = Carga Orgânica Aplicada (KgDQO/m³.dia)

Q = vazão aplicada (m³/dia)

V_r = volume total do reator (m³)

DQO = Demanda Química de Oxigênio (mgO₂/L)

As cargas orgânicas nos reatores acidogênico e metanogênico foram estimadas tendo por base as análises prévias e as vazões equivalentes aos diferentes tempos de retenção hidráulica.

TABELA 4.4. CARGA ORGÂNICA (kg DQO/m³.dia)

TRH (h)	VAZÃO (L/h)	CARGA ORGÂNICA (Kg DQO/m ³ .d)	
		R. Acidogênico	R. Metanogênico
41,00	20	6,80	3,81
27,33	30	10,20	13,59
20,50	40	5,71	7,61

4.3.4. Produção de Gás

O volume de gás produzido, medido pelo método de deslocamento de coluna de água, foi corrigido pela fórmula

$$V_o = (1 - h/h_0)V_a$$

onde: V_a = volume lido na proveta (ml);

V_o = volume corrigido (ml);

h_0 = pressão atmosférica em coluna de água (10,33m);

h = altura da lâmina de água no interior da proveta em relação ao nível de água (m)

4.3.5. Balanço de Massa para Cromo e Sulfato

Este balanço de massa foi efetuado para avaliar corretamente a quantidade de cromo removido do processo e a redução de sulfato. O balanço de massa é expresso como segue:

4.3.5.1. Balanço de Massa em Relação ao Cromo

O balanço de massa em relação ao cromo, na fase acidogênica (reator acidogênico e sedimentador), leva em consideração a quantidade de cromo que entra na estação piloto, a quantidade de cromo na saída do sedimentador e a quantidade de cromo no lodo descartado. Então o balanço de massa, na fase acidogênica, pode ser escrito como:

Cromo na saída do sedimentador = Cromo na alimentação do reator acidogênico - Cromo no lodo descartado

$$Qe_s \times [Cr]e_s = Qa \times [Cr]a - Qd \times [Cr]d$$

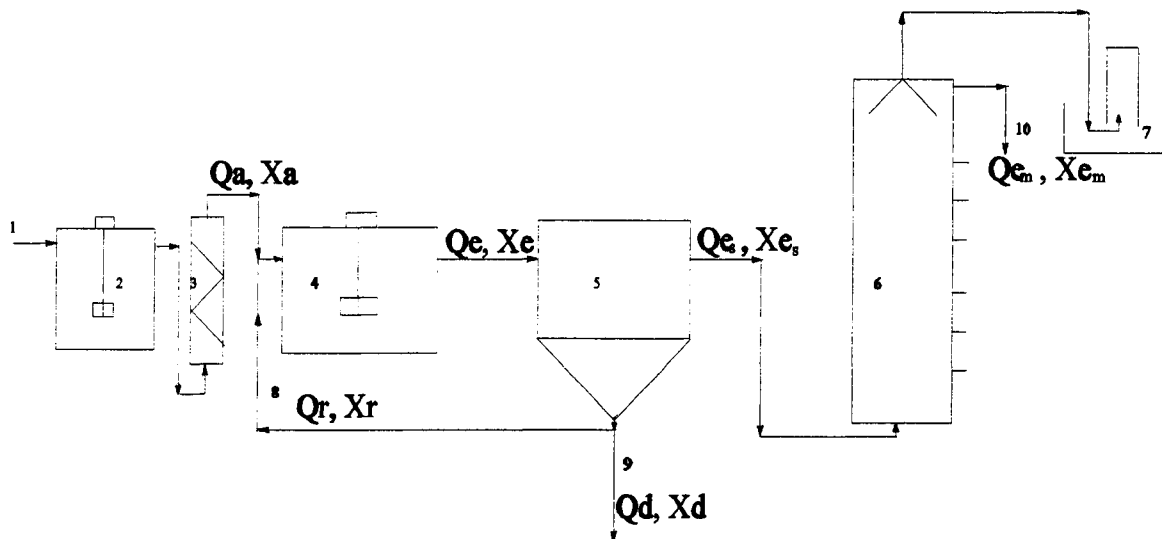


Figura 4.3.. Esquema da Estação Piloto para o balanço de massa (sem escala)

No reator metanogênico ocorreu retenção de biomassa e foi notado também, a retenção de cromo que pode ter ocorrido por biossorção ou retenção física. Este acúmulo foi levado em consideração no balanço de massa e foi expresso da seguinte forma:

Acúmulo de Cromo = Cromo na alimentação do reator metanogênico - Cromo na saída do reator metanogênico

que é representado pela equação

$$\text{Acúmulo de Cromo} = Qe_s \times [Cr]e_s - Qe_m \times [Cr]e_m$$

como $Qe_s = Qe_m$

$$\text{Acúmulo de Cromo} = Qe_s ([Cr]e_s - [Cr]e_m)$$

Na avaliação da remoção de cromo contabilizou-se a vazão de lodo descartado no sedimentador da fase acidogênica. Então, a remoção de cromo foi expressa relativamente a quantidade mássica da seguinte forma:

$$\% \text{REMOÇÃO} = \frac{(Q_a \times [\text{Cr}]_a - Q_e \times [\text{Cr}]_e) \times 100}{Q_a \times [\text{Cr}]_a}$$

No reator metanogênico a %REMOÇÃO é expressa como:

$$\% \text{REMOÇÃO} = \frac{([\text{Cr}]_e - [\text{Cr}]_m) \times 100}{[\text{Cr}]_e}$$

4.3.5.2. Balanço de SO_4^{-2}

No reator acidogênico ocorreu uma redução de SO_4^{-2} , onde o SO_4^{-2} que entrava no reator acidogênico provinha, uma pequena parcela, do reciclo e a parcela mais significativa da alimentação da estação piloto. Para avaliar a redução de SO_4^{-2} em termos relativos (percentagem) utilizou-se o seguinte balanço de massa onde não foi levado em consideração o SO_4^{-2} oriundo do reciclo:

$$S_{r_e} = [\text{SO}_4^{-2}]_a - [\text{SO}_4^{-2}]_e$$

$$\% S_{r_e} = \frac{S_{r_e} \times 100}{[\text{SO}_4^{-2}]_a}$$

Por analogia, no reator metanogênico a expressão anterior é expressa da seguinte forma:

$$\% S_{r_m} = \frac{S_{r_m} \times 100}{[\text{SO}_4^{-2}]_e}$$

onde: S_{r_e} é o SO_4^{-2} reduzido no reator acidogênico e
 S_{r_m} é o SO_4^{-2} reduzido no reator metanogênico

A concentração de H_2S foi calculada pela seguinte fórmula

$$[H_2S] = (1 + 1,28 \times 10^{(pH-7)})^{-1} \times [S^{-2}],$$

que foi derivada a partir das equações de equilíbrio para a dissociação de H_2S a $35^\circ C$. (McCartney e Oleszkiewicz, 1991)

4.3.6. Cálculo da % de Hidrólise e Acidificação no Reator Acidogênico.

No cálculo da hidrólise admitiu-se que a diferença entre a DQO total e a DQO filtrada representa a DQO relativa aos sólidos particulados (DQO particulada), tanto para a alimentação como na saída do reator acidogênico. A DQO hidrolisada é a diferença entre a DQO filtrada na saída do reator acidogênico e a DQO filtrada na alimentação do reator acidogênico. Pode-se escrever então a equação da DQO hidrolisada como:

$$DQO_{hid.} = DQO_{fe} - DQO_{fa}$$

onde:

$DQO_{hid.}$ = DQO hidrolisada

DQO_{fe} = DQO filtrada na saída do reator acidogênico

DQO_{fa} = DQO filtrada na alimentação do reator acidogênico

A DQO filtrada na saída do reator acidogênico era composta de duas parcelas: a primeira, determinada via análise e a segunda que era relativa a DQO consumida para reduzir SO_4^{-2} . Como para reduzir cada 1mg de SO_4^{-2} é consumido 0,67mg de DQO solúvel, têm-se que:

$$DQO_{fe} = DQO'_{fe} + Sr_e \times 0,67,$$

onde DQO'_{fe} é a DQO filtrada determinada via análise.

A percentagem de DQO hidrolisada foi calculada da seguinte forma:

$$\%DQO_{hid} = \frac{DQO_{hid} \times 100}{(DQO_{ta} - DQO_{fa})}$$

Para calcular a % de acidificação utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\% \text{Acidificação} = \frac{([AV]_e - [AV]_a) \times 1,067 \times 100}{DQO_{fa}}$$

onde:

$[AV]_e$ - Concentração de ácidos voláteis na saída do reator acidogênico;

$[AV]_a$ - Concentração de ácidos voláteis na entrada do reator acidogênico;

Pelo fato de não ter sido efetuada análises do gás no reator acidogênico, não foi possível determinar a quantidade de ácidos voláteis consumida para a redução de SO_4^{-2} . Teoricamente pode-se estimar como sendo somente DQO filtrada. Como o substrato para as BRS pode ser $H_2 + CO_2$, ácidos orgânicos e alguns álcoois, pelos parâmetros de controle utilizados não foi possível calcular a quantidade de ácidos voláteis utilizada para reduzir SO_4^{-2} causando assim um erro quanto a real produção destes ácidos.

4.3.7. Avaliação da Redução de SO_4^{-2} no Reator Acidogênico

O método utilizado para avaliar o consumo de SO_4^{-2} foi o método proposto por Eckenfelder e Ford (1970), para avaliar reatores anaeróbios de mistura completa. Este método foi utilizado para redução de SO_4^{-2} . Como o comportamento deste reator foi de mistura completa e a análise efetuada foi referente a culturas mistas, a cinética considerada foi a de 1ª ordem visto que neste reator ocorre hidrólise, acidificação, além da redução de SO_4^{-2} . Utilizou-se para isso a seguinte fórmula:

$$Kx[SO_4^{-2}]_e = \frac{([SO_4^{-2}]_a - [SO_4^{-2}]_e)}{SSV_{xt}}$$

onde:

$SO_4^{-2}_a$ - Concentração de SO_4^{-2} na alimentação do reator acidogênico (mg/L);

$SO_4^{-2}_e$ - Concentração de SO_4^{-2} na saída do reator acidogênico (mg/L);

SSV - Concentração de Sólidos Suspensos Voláteis no reator acidogênico (mg/L);

t - Tempo de retenção hidráulico (d)

K- Taxa de consumo de sulfato (mg SO_4^{-2} /mg SSV.d)

4.4. Análises

Para controlar e estudar a performance do processo foram realizadas análises físicas e químicas cujas técnicas analíticas seguiram aquelas preconizadas pelo STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater 18th e de outras técnicas mais específicas não encontradas nesta referência. No anexo 2 (Técnicas Analíticas) são apresentadas as técnicas para análises de ácidos voláteis por titulometria e cromatografia gasosa e atividade metanogênica que não constam no STANDARD METHODS 18th ed..

4.4.1. Parâmetros

Os parâmetros escolhidos para monitorar o processo foram aqueles que permitem uma avaliação criteriosa a respeito da performance do sistema, isto é, toxicidade, eficiência, acidificação, metanogênese e produção de gás. A tabela 4.5 relaciona os parâmetros que foram analisados, técnicas analíticas e as unidades adotadas.

A digestão das amostras para análise de metais foi efetuada com H₂SO₄, HClO₄ e HNO₃. Os sulfetos, pH, Temperatura, Ácidos Voláteis e Alcalinidade eram analisados, imediatamente após realizada a amostragem, no laboratório do curtume bem como as análises de DQO. Análises de metais, ácidos orgânicos e sulfatos foram realizadas no laboratório do IPH/UFRGS. A coleta e preservação das amostras obedeceram as técnicas recomendadas pelo STANDARD METHODS 18th e outros métodos analíticos utilizados.

Os equipamentos utilizados estão listados a seguir:

Absorção Atômica (VARIAN, Mod. AA-275), Medidor de pH (DIGIMED, Mod. DMPH-2), Bomba de Vácuo (PRIMAR, Mod. 141), Equipamento de Banho-maria (FABBE-PRIMAR), Estufa de Secagem com Ventilação Forçada (FANEM, Mod. 315E e BIOMATIC), Mufla (QUIMIS, Mod. Q.318.24 e FANEM Mod.412), Balança Analítica (SARTORIUS e METTLER Mod. H31AR), Espectrofotômetro digital (MICRONAL, Mod. B242), Agitador magnético (QUIMIS), Cromatógrafo gasoso (VARIAN, Mod. 3.700), Centrífuga (FANEM Mod. 205-N), Respirômetro Warburg adaptado para testes de atividade metanogênica (PRECISION), Controlador de velocidade (MOTRON, Mod. VU8702), Registrador gráfico (HOUSTON INSTRUMENT).

TABELA 4.5 PARÂMETROS E TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

PARÂMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA	UNIDADE
Temperatura	Direto, termômetro de mercúrio	°C
pH	Direto, potenciométrico	-----
DQO	Standard Methods, Refluxo aberto	mg O ₂ /L
Sulfatos	Standard Methods, turbidimétrico	mg/L
Sulfetos Dissolvidos	Standard Methods, Iodométrico	mg/L
Alcalinidade Livre	Ripley, titulométrica	mg CaCO ₃ /L
Alcalinidade Total	Standard Methods, titulométrica	mg CaCO ₃ /L
Ácidos Voláteis Orgânicos	Silva, 1977, Titulação direta	mg CH ₃ COOH/L
	SUPELCO , Cromatografia gasosa	mg/L
Metais: Na ⁺ e Cr ⁺³	Standard Methods, Absorção atômica	mg/L
SSV	Standard Methods, Gravimétrico	mg/L
SST	Standard Methods, Gravimétrico	mg/L
Ativ. Metanogênica	Monteggia, 1991, Microbiológica	mL gás/mg SSV.h (CNTP)

As planilhas, gráficos e análises estatística foram elaboradas com o auxílio do programa EXCEL 5.0 da Microsoft.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Introdução

O trabalho de pesquisa desenvolvido e objeto desta análise foi dividido em três etapas, como comentado no item 4.2.3., cujos tempos de retenção hidráulica (TRH) foram 41h, 27,33h e 20,5h para a 1ª, 2ª e 3ª etapas, respectivamente. As tabelas com os resultados destas etapas estão em anexo. Abaixo, os dados operacionais médios das três etapas estão tabelados.

TABELA 5.1. DADOS OPERACIONAIS MÉDIOS

PARÂMETROS	1ª ETAPA	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Tempo de Retenção Hidráulica (h)	41	27,33	20,5
VAZÃO (L/h)	20	30	40
C.O. R. Ac. (Kg DQO/m ³ .d)	4,32	7,33	7,15
C.O. R. Met. (Kg DQO/m ³ .d)	2,24	2,69	4,04
DQO/SO ₄ ⁻²	6,71	2,95	2,82
S ⁻² (mg/L)	174,9	198,2	172,2
H ₂ S (mg/L)	55,2	73,4	63,7
% DQO REM.	51,97	49,66	39,97

Os resultados, em todas as etapas foram influenciados pela produção do curtume, isto é, pelas características finais da pele processada e do setor da indústria que estava operando.

5.1.1. 1ª Etapa

Na 1ª etapa, foi utilizado um TRH na estação piloto de 41 horas, sendo 14 horas no reator acidogênico e 22 horas no reator metanogênico. Este TRH, para o reator metanogênico, foi escolhido devido a boa atividade metanogênica apresentada pelo lodo inoculado o que tornou desnecessário uma partida prolongada. Para o reator acidogênico o TRH de 14 horas implicaria em um tempo suficiente para que ocorresse os processos de hidrólise/acidificação e redução de SO₄⁻², porém inibiria as BPM que tenham $\mu_{máx}$ muito pequeno.

A carga orgânica média aplicada ao reator metanogênico foi de 2,24 Kg DQO_t/m³.d sendo a remoção média (em termos de DQO_t) de 51,97% atingindo valor máximo de 92,21%. A razão DQO_t/SO₄⁻² média foi a mais elevada das 3 etapas estudadas, o que colaborou para que a estação piloto apresentasse as melhores performances.

Nesta etapa houve uma notada diferença na performance do reator metanogênico entre 2 períodos de tratamento, a saber, de 19/01/94 a 23/02/94 e de 25/02/94 a 28/03/94. No segundo período houve um comprometimento da performance do processo devido a baixa produção no setor de curtimento, sendo o recurtimento, tingimento e acabamento os setores mais ativos. Esta característica produtiva implicou em uma baixa DQO_t, altas concentrações de SO₄⁻², resultando em baixa razão DQO_t/SO₄⁻² e Carga Orgânica. Além disso, a DQO_t, na sua maior parte era constituída de corantes (a base de anilinas) e agentes tanantes. Os constituintes citados acima interferem na taxa de degradação e exercem uma ação tóxica sobre as bactérias metanogênicas (Field e Lettinga, 1987).

5.1.2. 2ª Etapa

Esta etapa foi desenvolvida no período compreendido entre 30/03/94 e 04/07/94. Foi caracterizada por uma diminuição no tempo de retenção hidráulico. No reator acidogênico o tempo de retenção hidráulico foi reduzido de 14 para 9,33 horas e no reator metanogênico de 22 para 14,67 horas. Este TRH correspondeu a uma vazão de 30L/h. Esta diminuição do TRH ocasionou um aumento na carga orgânica média aplicada, no reator metanogênico, de 2,24 para 2,69 Kg DQO_t/m³, apesar da diminuição da DQO_t média afluente a este reator. A diminuição nos valores da DQO_t deveu-se a mudança nas características do efluente de curtume. Houve, na 2ª etapa, a retirada do reciclo de biomassa no reator acidogênico. Neste período o efluente foi originado exclusivamente nos setores de recurtimento, tingimento e acabamento, o que em parte explica a diminuição da razão DQO_t/SO₄⁻². A remoção de DQO_t média foi de 49,66% atingindo um valor máximo de 83,93%, sendo que a maior remoção de DQO_t aconteceu na fase acidogênica. Três fatos comprometeram a performance do reator metanogênico:

- 1º- O descarte excessivo de banho de tingimento preto no dia 05/04/94;
- 2º- O despejo de aproximadamente 100m³ de lixívia da usina de tratamento e disposição de resíduos sólidos de curtume entre os dias 13 e 15/04/94 e
- 3º- No dia 16/04/94 houve um acidente no sistema de recuperação de cromo fazendo com que todo o banho de curtimento fosse desviado para o efluente final do setor produtivo o que causou

um choque de pH (3,11) e cromo (340,11mg/L).

Nos três casos a estratégia foi aumentar a retirada de lodo no sedimentador da fase acidogênica, retirando dessa forma, a maior quantidade possível de cromo.

5.1.3. 3ª Etapa

Na 3ª etapa também houve predominância do setor de recurtimento, tingimento e acabamento apesar do reinício das atividades do setor de ribeira. O pH na alimentação foi predominantemente ácido e para não comprometer o funcionamento do reator metanogênico efetuou-se a neutralização do pH afluente e, quando necessário, na saída do reator acidogênico e sedimentador.

O TRH desta etapa foi de 7 horas para o reator acidogênico e de 11 horas para o reator metanogênico. A carga orgânica média no reator metanogênico aumentou, para 4,04 Kg DQO/m³.d. Isto ocorreu, principalmente devido a diminuição do TRH que correspondeu a uma vazão de 40 L/h e pelo aumento da DQO_i média de 1.572,16 mg/L para 1.885 mg/L. A remoção média de DQO_i na estação piloto foi a menor das 3 etapas estudadas, sendo 39,97%, alcançando, porém, valor máximo de 72,73%. Nesta etapa houve uma recuperação da eficiência do reator metanogênico. Embora a relação DQO/SO₄⁻² tenha sido a menor das três etapas e as diferenças das médias de H₂S e S⁻² em relação a 2ª etapa não tenham sido significativas, houve uma diminuição destas.

5.2. Processo de Redução de SO_4^{-2}

Abaixo estão tabelados os resultados médios de SO_4^{-2} e S^{-2} nas três etapas de pesquisa.

TABELA 5.2 RESULTADOS MÉDIOS DE SO_4^{-2} e S^{-2}

	1ª ETAPA		2ª ETAPA		3ª ETAPA	
	R. Acid.	R. Met.	R. Acid.	R. Met.	R. Acid.	R. Met.
SO_4^{-2} alim. (mg/L)	716,60	295,40	1042,64	570,85	896,19	667,99
SO_4^{-2} saída (mg/L)	283,90	155,40	612,77	332,40	702,27	341,10
SO_4^{-2} red. (mg/L)	432,70	139,90	429,87	238,45	193,92	326,90
% SO_4^{-2} red.	60,38	47,38	41,23	41,77	21,64	48,94
S^{-2} alim. (mg/L)	26,00	145,04	13,87	142,13	2,85	77,23
S^{-2} saída (mg/L)	175,09	174,88	146,93	198,20	75,61	172,23
H_2S alim. (mg/L)	-----	40,53	-----	64,24	-----	43,39
H_2S saída (mg/L)	-----	57,40	-----	73,45	-----	63,70
REL.DQO/ SO_4^{-2}	-----	6,71	-----	2,95	-----	2,82
S^{-2} prod. (g/L.d)	0,247	0,052	0,368	0,130	0,222	0,225

5.2.1. Redução de SO_4^{-2} no Reator Acidogênico

De uma maneira geral, a redução de SO_4^{-2} no reator acidogênico pode ser considerada satisfatória ao longo de todo o experimento, principalmente na 1ª e 2ª etapa, pois como consequência houve um aumento na razão DQO/ SO_4^{-2} na alimentação do reator metanogênico. Na 1ª etapa, a redução percentual de SO_4^{-2} no reator acidogênico foi a mais alta das três etapas estudadas (60,38%), da mesma forma a quantidade absoluta de SO_4^{-2} reduzido (432,70 mg/L). Na 2ª etapa houve uma diminuição em termos relativos (41,23%), porém não houve diferenças significativas quanto a quantidade de SO_4^{-2} reduzido. Esta diminuição de redução de SO_4^{-2} deveu-se mais ao aumento da concentração de SO_4^{-2} na alimentação do reator acidogênico do que ao menor TRH ocasionado pelo aumento de vazão e menor TRC devido a retirada do reciclo.

Este comportamento, no reator acidogênico, quanto a redução de SO_4^{-2} , demonstra que, mesmo com a retirada do reciclo na 2ª etapa, o TRH de 9,33h foi suficiente para manter a popula-

ção de BRS nos mesmos níveis da 1ª etapa. Pode-se estimar, então, que as BRS mais ativas, no reator acidogênico são aquelas que utilizam ácidos mais complexos e como consequência produzem acetato (gênero *Desulfovibrio*). Este gênero de BRS tem a capacidade de dobrar o número de bactérias em um tempo tão baixo como de 3-6 horas a uma temperatura de 30 °C (Postgate, 1984). Este fato é relevante, pois no período de 13/04 a 18/04 a estação piloto sofreu um choque acidental de pH e cromo (lixívia da estação de tratamento de resíduos sólidos e vazamento de banho de cromo), atingindo um pH de 3,11 e 340,11 mgCr/L, na alimentação do reator acidogênico. Uma semana após, os sulfetos na saída do reator acidogênico, estavam nos mesmos níveis anteriores, demonstrando uma recuperação da atividade microbiana redutora de SO_4^{-2} .

Uma sensível redução no consumo de SO_4^{-2} foi verificada na 3ª etapa, tanto em termos percentuais como em termos absolutos. Atribuiu-se como causa principal a redução do TRH, no reator acidogênico, da 2ª para a 3ª etapa de 9,33h para 7h provocando uma lavagem na biomassa do reator acidogênico que pode ter contribuído para uma redução do número de BRS e consequentemente para a redução de SO_4^{-2} . Gêneros de BRS que tenham um tempo de reprodução celular, superior a 7 horas podem ter sido afetadas. Outras causas que possivelmente tenham contribuído na inibição da atividade microbiana foram a variação acentuada de pH e a composição do substrato (tanantes e corantes) na alimentação do reator acidogênico. No caso dos tanantes, eles são adsorvidos ou precipitados com as proteínas inibindo assim a ação enzimática (Field e Lettinga, 1987). Conforme figura 5.3, na 3ª etapa existem diversos pontos mostrando uma quantidade de SO_4^{-2} consumido abaixo de 100 mg/L. As características da alimentação nestas datas demonstram que possivelmente houve uma influência do pH e despejos do recurtimento/tingimento na redução de SO_4^{-2} .

5.2.2. Avaliação da Redução de SO_4^{-2} no Reator Acidogênico

Como apresentado no item 4.2.7. a taxa de redução de SO_4^{-2} foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$K[\text{SO}_4^{-2}]_e = \frac{([\text{SO}_4^{-2}]_a - [\text{SO}_4^{-2}]_e)}{\text{SSVxt}}$$

$[\text{SO}_4^{-2}]_a$ = Concentração de SO_4^{-2} na alimentação do reator acidogênico (mg/L);

$[\text{SO}_4^{-2}]_e$ = Concentração de SO_4^{-2} na saída do reator acidogênico (mg/L);

SSV = Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator acidogênico (mg/L);

t = Tempo de retenção hidráulico (d) e

k = Taxa de consumo de sulfato ($\text{mgSO}_4^{-2}/\text{mgSSV.d}$)

A avaliação apresentada a seguir, demonstra que houve uma diferença na taxa de redução de SO_4^{-2} devido ao processo empregado na fase acidogênica, isto é, com e sem reciclo, evidenciando que não houve vantagem em manter o reciclo para aumentar o TRC visando a redução de SO_4^{-2} . Os resultados com as concentrações médias de SO_4^{-2} estão tabelados a seguir.

Um fato importante que cabe ressaltar é que, na 2ª etapa, com a eliminação do reciclo e a redução do TRH de 14 para 9,33 horas, a média de SO_4^{-2} reduzido, manteve-se praticamente a mesma. Comportamento idêntico foi apresentado pela biomassa que se manteve em valores médios nos mesmos níveis da 1ª etapa.

TABELA 5.3. DADOS SOBRE REDUÇÃO DE SO_4^{-2} NO REATOR ACIDOGÊNICO

Tempo (h)	$\text{SO}_4^{-2}_a$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{-2}_e$ (mg/L)	$\text{Sr} = \text{SO}_4^{-2}_a - \text{SO}_4^{-2}_e$ (mg/L)	SSV (mg/L)	$\frac{\text{Sr}}{\text{SSV}}$ $\frac{\text{mgSO}_4^{-2}}{\text{mgSSV}}$	$\frac{\text{Sr}}{\text{SSV.t}}$ $\frac{\text{mgSO}_4^{-2}}{\text{mgSSV.d}}$
14,00	716,63	283,93	432,73	2.421,43	0,179	0,0128
9,33	1042,64	612,77	429,87	2.403,12	0,179	0,0192
7,00	896,19	702,27	193,91	1.524,61	0,127	0,0181

$\text{SO}_4^{-2}_a$ - Concentração de SO_4^{-2} na alimentação do reator acidogênico;

$\text{SO}_4^{-2}_e$ - Concentração de SO_4^{-2} na saída do reator acidogênico;

Sr - Sulfato reduzido no reator acidogênico;

SSV - Concentração de Sólidos Suspensos Voláteis na saída do reator acidogênico.

Com isso, a quantidade de SO_4^{-2} reduzida por mg SSV na 1ª e 2ª etapas foram similares, evidenciando que não houve alteração no número de BRS, mesmo após a eliminação da recirculação. Pode-se concluir então, que o reciclo da biomassa foi desnecessário para atingir estes níveis de redução de SO_4^{-2} , quando comparadas as 1ª e 2ª etapas. Porém, na 3ª etapa, a quantidade reduzida de SO_4^{-2} por mg SSV foi 29% menor. Este comportamento denota que o TRH de 7 h provavelmente tenha sido o principal fator que provocou esta queda na redução de SO_4^{-2} pela lavagem da biomassa.

Quanto a taxa de redução específica de SO_4^{-2} , houve um aumento da 1ª para a 2ª etapa. Isto foi consequência da manutenção das BRS nos mesmos níveis da 1ª etapa mesmo com um

TRH menor e sem a utilização de reciclo. Este comportamento evidencia que um TRH de 9,33 horas foi suficiente para manter as BRS nos mesmos níveis da 1ª etapa, não comprometendo a redução de SO_4^{-2} . Com isso ocorreu um aumento na taxa de redução específica de SO_4^{-2} .

Entretanto, na 3ª etapa, a redução da taxa de redução específica de SO_4^{-2} não foi significativa quando comparada com a 2ª etapa. Isto mostra que a redução de SO_4^{-2} por mg SSV na unidade de tempo pouco foi alterada e que, realmente, a diminuição da quantidade de SO_4^{-2} reduzido ocorreu devido a lavagem da biomassa ou a inibição das BRS. Outros fatores que podem ter contribuído para esta redução no consumo de SO_4^{-2} , na 3ª etapa, podem ter sido as oscilações de pH para valores ácidos (pH médio 5,65) na alimentação do reator acidogênico e o pH médio (6,55) no reator acidogênico e praticamente sempre abaixo de 7,0 como mostra o gráfico de pH em anexo (figura A.31), o que influenciaria no metabolismo bacteriano. O pH ótimo para as BRS é entre 7,0 e 7,5 (Postgate, 1984).

5.2.3. Redução de SO_4^{-2} no Reator Metanogênico

Em um primeiro momento, parece que a redução de SO_4^{-2} no reator metanogênico foi limitada pela oferta deste e pela competição das BRS com as BPM acetoclásticas. Embora em termos percentuais não houvesse diferenças significativas entre as três etapas, em termos absolutos ocorreram diferenças significativas nas médias de SO_4^{-2} reduzido. Isto representa um aumento na população das BRS e conseqüentemente uma resistência e aclimatação maior às alterações na composição do substrato. Na segunda etapa, quando a estação piloto sofreu o choque de pH (3,11) e cromo (340,11 mg/L) parece que as BRS recuperaram sua atividade mais rapidamente que as BPM, pois as concentrações de S^{-2} (advinda da redução de SO_4^{-2} no reator metanogênico) voltaram aos níveis anteriores em uma semana.

A redução do TRH da 1ª para a 2ª etapa (22h para 14,67h), no reator metanogênico, não inibiu a atividade das BRS visto que houve um aumento significativo nas médias de consumo de SO_4^{-2} . Já, na 3ª etapa (TRH de 11h), o aumento do consumo de SO_4^{-2} no reator metanogênico não foi significativo.

Na 3ª etapa os pontos com baixo consumo de SO_4^{-2} parecem estar mais relacionados com a baixa concentração de SO_4^{-2} na entrada do reator metanogênico do que com a composição do substrato. Na figura 5.3 nota-se que quando a quantidade de SO_4^{-2} consumida no reator acidogênico é alta, no reator metanogênico este consumo é baixo e vice-versa. Isto também demonstra que os pontos de baixo consumo de SO_4^{-2} no reator acidogênico podem ser devido as características

dos efluentes do recurtimento/tingimento e/ou valores baixos de pH no reator acidogênico.

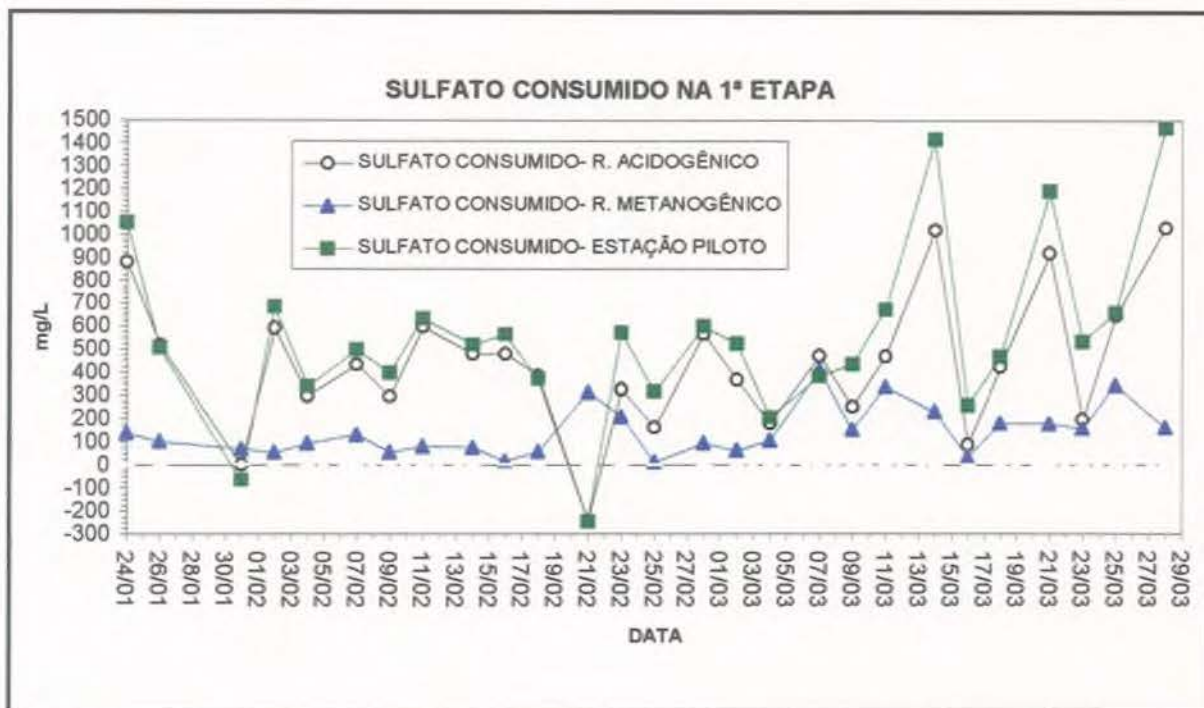


FIGURA 5.1. Gráfico Mostrando o Sulfato Consumido na 1ª Etapa

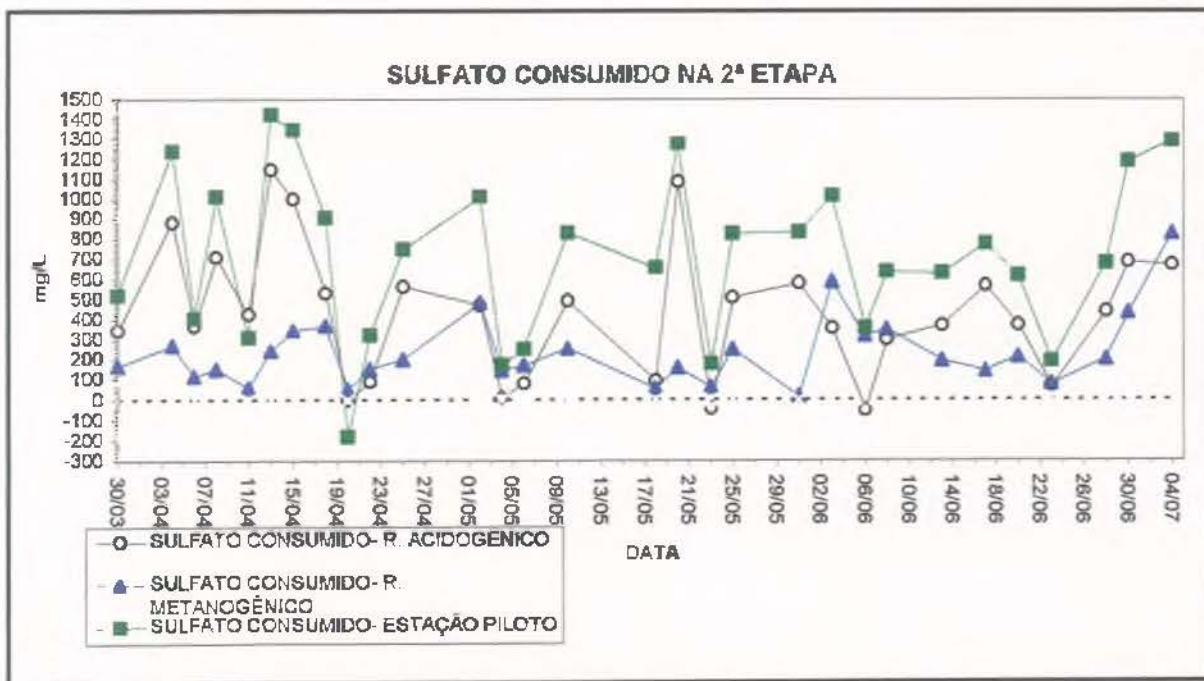


FIGURA 5.2. Gráfico Mostrando o Sulfato Consumido na 2ª Etapa.

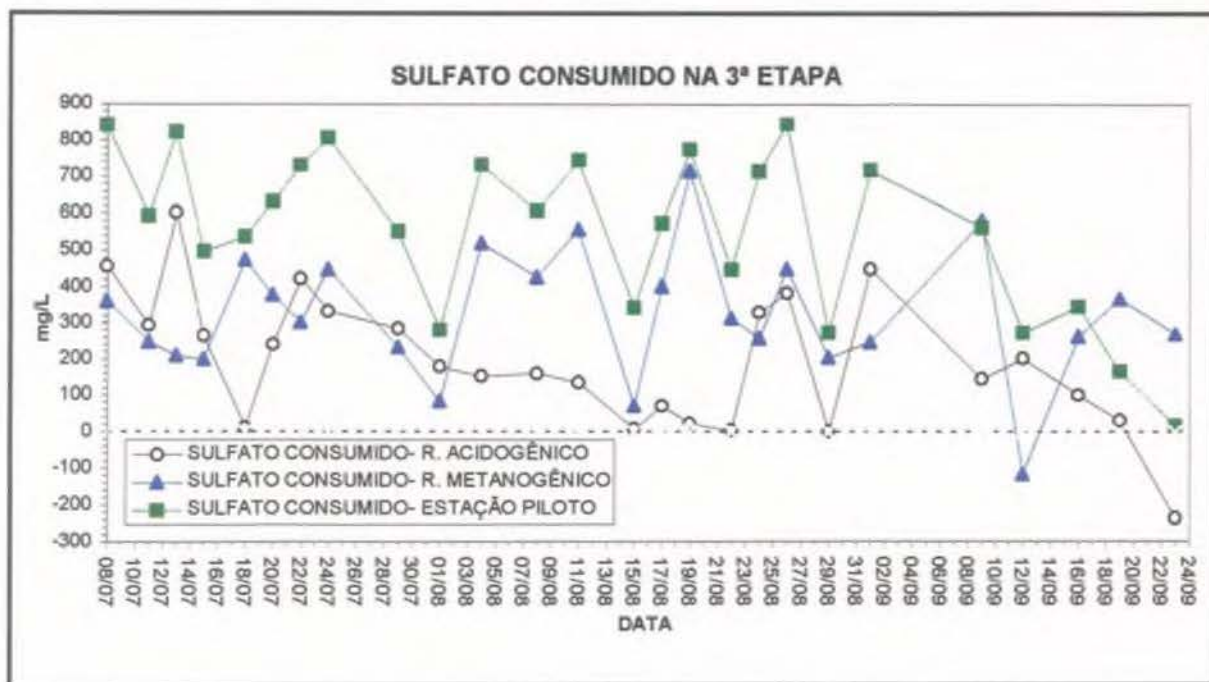


FIGURA 5.3. Gráfico Mostrando o Sulfato Consumido na 3ª Etapa.

5.3. Remoção de Cromo

5.3.1. Remoção de Cramp na Fase Acidogênica

Analisando os resultados obtidos nas três etapas, verifica-se que a utilização da fase acidogênica contribuiu para a remoção de cromo, obtendo-se desta forma uma redução da carga de cromo afluente ao reator metanogênico. Foram alcançados valores médios de remoção de cromo superiores a 50% na 2ª e 3ª etapa. A tabela 5.3 mostra o desempenho da estação piloto quanto a redução de cromo. Analisando as figuras 5.4, 5.5 e 5.6 e relacionando-as com os gráficos de pH em anexo (figuras A. 1, A.2 e A.3), nota-se que mesmo quando o pH na alimentação era ácido, havia uma neutralização, pela produção de alcalinidade, insolubilizando o cromo e facilitando assim a sua retirada.

Estatisticamente verifica-se um significativo aumento na remoção de cromo quando é comparada a 1ª com a 2ª e 3ª etapas. As 2ª e 3ª etapas não apresentaram diferenças significativas evidenciando que o aumento das taxas de aplicação superficial utilizadas no sedimentador não influenciaram negativamente na remoção de cromo. Verifica-se na figura 5.5 que mesmo no período em que a concentração de cromo na alimentação esteve muito acima da média (ingresso de lixívia

e acidente com o banho de cromo) a fase acidogênica obteve uma boa eficiência (acima da média), decrescendo quando ocorreu um decréscimo do pH para valores ácidos (3,11), o que solubilizou o cromo, inviabilizando sua retirada na forma insolúvel/particulada. Os pontos de remoção negativa na 2ª etapa ocorreram por pequenas diferenças nos resultados de análise e/ou variações abruptas na alimentação, seja do reator acidogênico ou metanogênico.

TABELA 5.4. REMOÇÃO DE CROMO

	1ª ETAPA		2ª ETAPA		3ª ETAPA	
	Fase Acid.	Reator Metan.	Fase Acid.	Reator Metan.	Fase Acid.	Reator Metan.
ALIMENTAÇÃO (mg/L)	24,73	20,16	51,97 32,59*	28,97 16,95*	32,19	13,49
SAÍDA (mg/L)	20,07	12,24	28,97 16,95*	12,10 9,08*	13,49	10,89
REMOÇÃO (%)	18,84	39,28	44,25 47,99**	58,23 46,43**	58,09	19,27
ACÚMULO/DIA (mg/d)	2.565,9	3.631,3	17.497,8	11.570,8	18.191,3	2.448,09
ACUMULO TOTAL (mg)	-----	236.03 4	-----	1.122.363	-----	1.549.349
REL. Cr:SSV	-----	0,0194	-----	0,1074	-----	0,1925

* Média sem os valores dos dias 13-18/04

** % Remoção sem os valores dos dias 13-18/04

A redução de cromo na 1ª etapa do experimento foi a menor das três etapas estudadas embora a taxa de aplicação superficial no sedimentador fosse a mais baixa. Esta contradição pode ser explicada pelo TRC mais elevado devido a utilização de reciclo da biomassa. Isto influenciaria na bioadsorção do cromo, fazendo com que a biomassa tivesse condições de biosorver uma grande quantidade de cromo e também que o cromo insolúvel ficasse depositado/aprisionado na superfície da biomassa. O TRC ficou entre 2,5-3,5 dias e o TRH em 14 horas dando condições para que o cromo fosse transportado e fixado no interior da célula ou aderido sobre a célula (Theis e Hayes, 1980). Este fato fica evidente quando relacionamos os valores médios de SSV na saída do reator acidogênico, nas três etapas (1.879 mg/L, 2.403 mg/L e 1.083 mg/L) com as concentrações de cromo no mesmo ponto (41,21 mg/L, 57,29 mg/L e 25,14 mg/L). Na 1ª etapa do experimento, devido as características da alimentação, houve um claro acúmulo de Cr no reator acidogênico de-

rivado da ação de reciclo. Este acúmulo pode ter sido responsável pela baixa eficiência da fase acidogênica na remoção de cromo na 1ª etapa, mesmo que a concentração de SSV na saída do sedimentador tenha sido praticamente a mesma quando comparada com a 2ª etapa. Além disso, verificou-se que o uso do sedimentador é vantajoso para evitar que os poluentes particulados e metais pesados atinjam o reator metanogênico.

5.3.2. Remoção de Cromo no Reator Metanogênico

A remoção de cromo no reator metanogênico pode ocorrer também por biossorção ou simples retenção física do cromo insolubilizado. Analisando os dados verifica-se que a correlação entre a remoção média, concentração de cromo na alimentação e aumento de vazão não é tão significativa, ($r = 0,71$ e $0,73$). Na 2ª etapa, com 30 L/h, houve a maior remoção percentual e maior acúmulo/dia. O que pode ter influenciado o comportamento da 2ª etapa é a forma com que o cromo tenha entrado, isto é, insolúvel ou ligado ao colágeno (felpas de couro curtido). A correlação entre SSV e concentração de cromo na saída do reator metanogênico foi muito baixa ($r = 0,22$) evidenciando que a biofixação de cromo pode ter sido prejudicada pelo TRH ou pelo pH no reator metanogênico. Como em pH 7,0 o cromo possui pouca afinidade com a biomassa (Theis e Hayes, 1980) e a maior parcela encontra-se na forma hidróxida, pode-se estimar que a maior parte do cromo, na saída do reator metanogênico, está insolubilizada porém não biofixada.

Deve-se levar em consideração o aumento de vazão e a concentração de cromo na alimentação do reator metanogênico em mais um aspecto: no acúmulo de cromo no reator metanogênico. Conforme mostrado na tabela 5.3 o menor acúmulo/dia de cromo é verificado na 3ª etapa (2.448,09 mg/d) e o maior na 2ª etapa (11.570,76 mg/d), restando para a 1ª etapa 3.631,29 mg/d. Excluindo a semana (13 a 18/04) em que houve, o choque de pH (3,21) e cromo (312,28 mg/L), o acúmulo na 2ª etapa também foi o maior das três etapas estudadas (5.421,80 mg/d). O aumento da 1ª para a 2ª etapa (excluindo da análise os dados de 13-18/04) pode ter sido causado pelo aumento da vazão.

Já na 3ª etapa, o acúmulo de cromo no reator decresceu para 2.448,09 mg/d. Esta diferença de comportamento pode ser explicada pelo fato de que houve um decréscimo na concentração de sólidos no reator metanogênico (tabela 5.6), aumentando a relação Cr:SSV e colaborando para que houvesse uma "saturação" do reator em relação ao cromo. Isto implicaria em um menor impedimento espacial para reter o cromo por um efeito de retenção física, que conjuntamente com o aumento da velocidade ascensional, provocado pelo aumento da vazão, diminuiria o acúmulo

de cromo no reator, explicando inclusive o surgimento de concentrações de cromo, na saída do reator metanogênico, maiores do que as concentrações de cromo na alimentação deste.

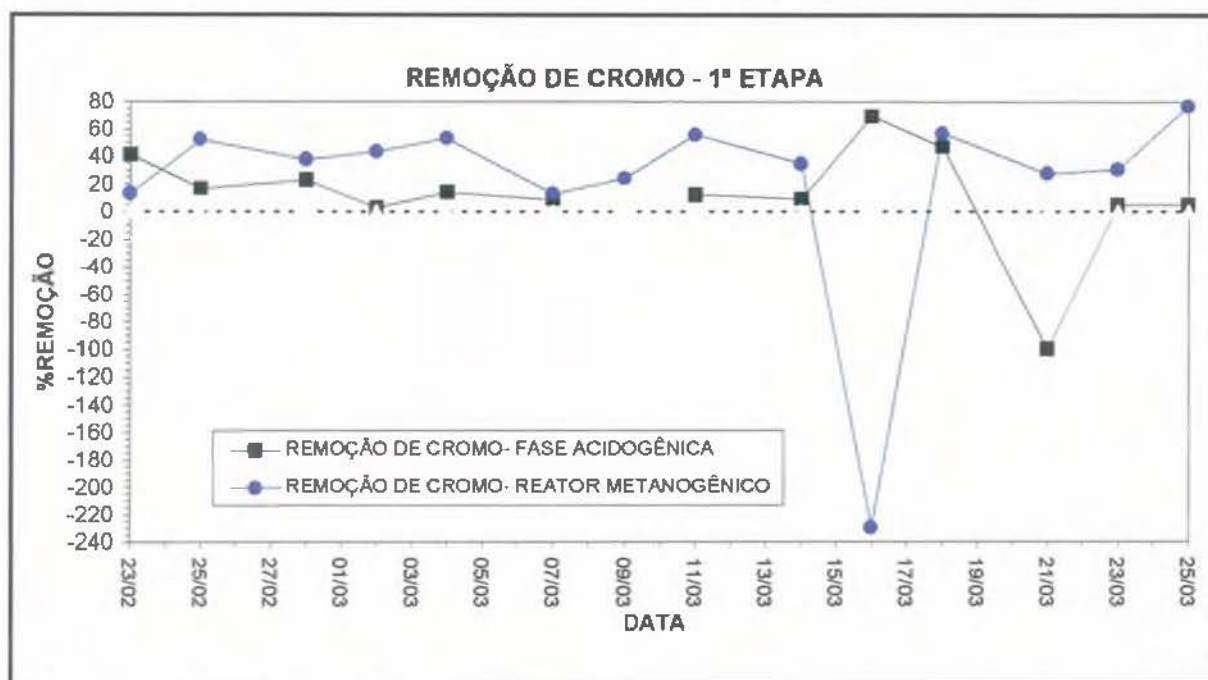


FIGURA 5.4. Gráfico Mostrando a Remoção de Cromo na 1ª Etapa

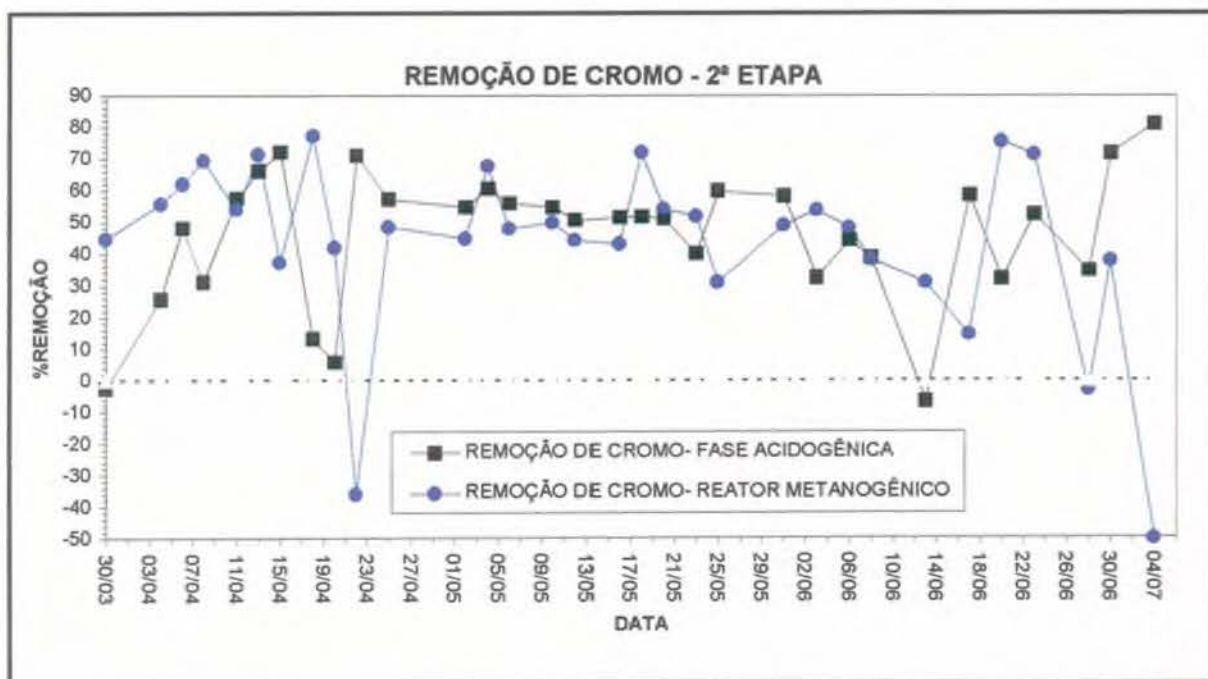


FIGURA 5.5. Gráfico Mostrando a Remoção de Cromo na 2ª Etapa

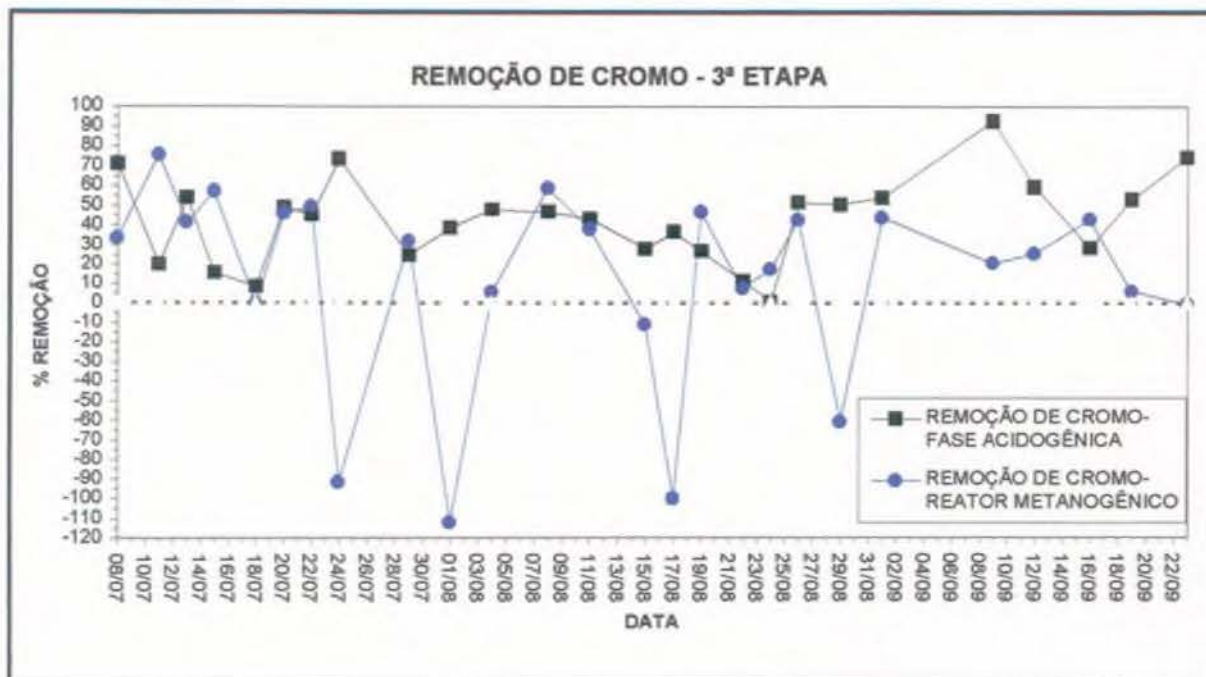


FIGURA 5.6. Gráfico Mostrando a Remoção de Cromo na 3ª Etapa

5.4. Comportamento da Biomassa

Analisando a tabela 5.5, nota-se que a concentração média de SST e SSV no sistema variou grandemente durante o experimento. No reator metanogênico houve uma considerável redução de biomassa no seu interior como mostra os perfis de SST e SSV apresentados na tabela 5.6.

A concentração média de SSV no reator acidogênico, manteve-se praticamente constante na 1ª e 2ª etapa, mesmo com a retirada do reciclo. Este comportamento é creditado a pelo menos três razões:

- 1ª- TRH, na 2ª etapa, suficientemente elevado para promover o desenvolvimento da biomassa;
- 2ª- Acúmulo de biomassa no reator acidogênico devido a falha na mistura e que, com o aumento da vazão, esta mistura foi incrementada provocando uma lavagem da biomassa;
- 3ª- Aumento significativo da concentração média de SSV na alimentação o que compensou o efeito da retirada do reciclo.

Tendo por base as BRS, nota-se que realmente o TRH na 2ª etapa do experimento foi suficiente para garantir a produção de biomassa em níveis similares aos da 1ª etapa. A concentração de SSV na alimentação do reator acidogênico não influenciou quanto a concentração das BRS pois, salvo a 1ª etapa, esporadicamente foi detectado S² na alimentação, indicando que não havia

ação de bactérias redutoras de sulfato. Quanto a 3ª etapa, nota-se que a concentração de SSV na saída do reator acidogênico diminuiu. Isto leva a crer que a diminuição do TRH (7h) provocou uma lavagem de biomassa no reator acidogênico, isto é, o TRH não foi suficiente para manter a biomassa nos mesmos níveis anteriores, tendo reflexos na redução de SO_4^{-2} .

O sedimentador da fase acidogênica promoveu uma remoção de SSV de 71,46%, 63,73% e 50,52% na 1ª, 2ª e 3ª etapas, respectivamente. Como a concentração de SSV na entrada do sedimentador nas duas primeiras etapas foram similares, esta diminuição na redução de SSV está diretamente relacionada com o aumento da taxa de aplicação superficial. A correlação linear entre Redução de SSV e Taxa de Aplicação Superficial é de -0,988, o que corrobora a afirmativa acima. No sedimentador do reator metanogênico esta correlação foi muito fraca ($r = -0,358$), o que significa que outros fatores podem ter influenciado na retenção de biomassa. Estes fatores podem ter sido:

1ª- A mudança de substrato na alimentação da estação piloto e no reator metanogênico;

2ª- O H_2 gerado em reatores acidogênicos de mistura completa talvez não estivesse disponível para as BPM hidrogenotróficas no reator metanogênico pois a transferência de H_2 para estas BPM acontece em nível de interespecies. Isto faz com que as BPM hidrogenotróficas que são importantes para a formação de grânulos não estejam em número suficiente para propiciar uma boa coesão aos grânulos e com isto uma boa sedimentabilidade;

3ª- Que a biomassa floculenta, na saída do reator metanogênico fosse predominantemente de BRS e bactérias acidogênicas, pois estas bactérias tendem a se estruturar em flocos devido a baixa coesão entre si. Perdas de biomassa em sistemas com altas concentrações de SO_4^{-2} foram registradas também por Hilton e Oleszkiewicz (1987b) que atribuíram essa biomassa como sendo de BRS, justamente pela baixa capacidade de se estruturar como grânulos ou aderirem a um suporte fixo;

4ª- O choque de pH (3,11) e cromo (340,11mg/L) sofrido pela estação piloto. Isto pode ter ocasionado uma nova partida pois houve indicadores que mostravam o funcionamento do reator metanogênico como tendo um comportamento acidogênico (relação AV/AT > 0,3). A biomassa também apresentava características acidogênicas (cor levemente cinza e biomassa floculenta) como notado por Campos (1992).

TABELA 5.5. DADOS MÉDIOS DE SST E SSV

	1ª ETAPA		2ª ETAPA		3ª ETAPA	
	SST	SSV	SST	SSV	SST	SSV
Alimentação	1.200	994	2.328	1.771	2.230	1.685
R. Acidogênico	3.075	2.421	3.253	2.403	1.994	1.525
Sedimentador	884	691	1.205	871	1.049	754
R. Metanogênico	499	410	599	395	690	502
% Red. Sed.	71,25	71,46	62,95	63,76	47,38	50,52
% Red. Metan.	43,53	40,63	50,28	54,60	34,28	33,47
Taxa Aplic. Sup. Sedimentador	0,125		0,1875		0,25	
Taxa Aplic. Sup R. Metanogênico	0,1549		0,2312		0,315	

SST e SSV em mg/l; Taxa de Aplicação Superficial em m/h

Mudanças no aspecto de biomassa anaeróbia, em tratamento de efluentes com altas concentrações de SO_4^{2-} foram registradas por Colleram *et al.* (1994). A biomassa teve sua característica alterada de granular para floculenta embora houvesse um aumento da atividade metanogênica hidrogenotrófica e uma diminuição na atividade metanogênica acetotrófica.

As razões descritas acima podem, também influir nas mudanças das características da biomassa juntamente com as variações no substrato e possível efeito de produtos tóxicos (S^{2-} , corantes e taninos). Como o cromo não teve uma correlação significativa com a eficiência do reator metanogênico ($r = - 0,1$), não deve ter influenciado na perda de biomassa devido a um possível efeito tóxico.

Conforme tendência de SSV e SST apresentado na tabela 5.6, nota-se uma diminuição de SSV e SST no reator metanogênico que não coincide com as concentrações de entrada e saída da 2ª fase, pois estas deveriam ser contrárias, isto é, na saída do reator metanogênico as concentrações de SSV e SST teriam que ser maiores do que na entrada. Estas reduções nas concentrações de SSV podem ser devido a:

1ª- Hidrólise e acidificação do substrato sólido;

2ª- Retirada de biomassa pelo ponto de amostragem número 6. A retirada de biomassa foi efetuada porque havia um comprometimento da eficiência do reator devido a DQO da biomassa perdida. Esta perda ocorreu pela impossibilidade da biomassa, que ultrapassava a parte do F.A., de retornar

para a parte de manto de lodo ou para os interstícios do recheio do filtro. Esta dificuldade, acredita-se, foi pelo arranjo randômico do recheio do filtro que se de um lado reteve biomassa, por outro lado dificultou o retorno da biomassa que passou por este recheio. Com isto, no compartimento do sedimentador teve início um armazenamento de biomassa que sedimentou, porém não tinha condições de retornar para o FA ou UASB. Esta impossibilidade de retorno pode ser devido a baixa velocidade de sedimentação aliada a um impedimento espacial do FA e a uma velocidade ascensional do líquido, no espaço vazio do filtro, maior que a velocidade de sedimentação do lodo. Esta biomassa, com o tempo, começou a ser perdida pelo sistema devido ao arraste ocasionado pela velocidade ascensional do líquido e pelo gás, comprometendo a qualidade do efluente.

TABELA 5.6. SSV E SST NO REATOR METANOGÊNICO

	1ª ETAPA (19/03)			2ª ETAPA (29/06)			3ª ETAPA (31/08)		
	%	SSV	SST	%	SSV	SST	%	SSV	SST
CONE	70	40.612	58.017	63	29.561	46.650	71	13.516	19.120
1	68	35.480	52.176	64	27.500	43.177	55	39.187	71.250
2	71	32.500	45.775	64	26.764	41.828	67	27.745	41.155
3	67	30.140	44.985	65	29.115	44.562	69	22.700	32.790
4	75	18.900	25.200	64	17.469	27.277	68	10.110	14.780
5	72	17.620	24.470	54	18.077	33.400	68	11.800	17.260
6	72	18.200	25.277	63	17.718	28.127	82	2.995	3.635
MÉDIA	70	27.636	39.414	63	23.743	37.860	64	18.293	28.570

A %SSV em relação a SST mostrou-se relativamente homogênea ao longo do reator metanogênico nas 3 etapas estudadas. Porém, na 2ª etapa, a %SSV diminuiu para níveis em torno de 64%. Isto pode ter sido ocasionado pelo choque de pH e cromo que comprometeu a performance do reator metanogênico e também pela composição do substrato, já que o efluente na 2ª etapa foi preponderantemente do setor de recurtimento e tingimento. Na 3ª etapa, ocorreu uma recuperação da %SSV apesar das concentrações de SSV e SST terem sido as mais baixas de todo o experimento. Este comportamento coincide com a recuperação da performance do reator metanogênico e com uma parcela mais significativa, em relação a 2ª etapa, de efluentes da ribeira. A uniformidade da %SSV mostrou que não houve uma concentração de sólidos inertes no reator metanogênico, indicando que estes sólidos estavam agregados aos SSV e/ou que tinham semelhan-

te velocidade de sedimentação e foram carreados para fora do reator metanogênico da mesma forma que os SSV.

5.5 Hidrólise e Acidificação no Reator Acidogênico

A metodologia de cálculo da hidrólise foi aquela apresentada no item 4.2.6.. A DQO_{hid} foi calculada como a diferença entre a DQO filtrada na saída do reator acidogênico (DQO_{fe}) e a DQO filtrada na alimentação do reator acidogênico (DQO_{fa}).

$$DQO_{hid} = DQO_{fe} - DQO_{fa}$$

A DQO_{fe} foi composta por duas parcelas: a primeira relativa àquela determinada via análise e a segunda relativa a DQO consumida para reduzir SO_4^{-2} logo, a DQO_{fe} foi expressa como:

$$DQO_{fe} = DQO'_{fe} + Sr_e \times 0,67$$

onde DQO'_{fe} é a DQO filtrada determinada via análise e

Sr_e é o SO_4^{-2} reduzido no reator acidogênico

Para calcular a percentagem de hidrólise considerou-se somente os pontos que continham valores de DQO e SO_4^{-2} . A influência do S^{-2} na análise de DQO foi evitada analisando-se S^{-2} na amostra preservada para a análise de DQO e descontando a DQO relativa ao S^{-2} no resultado da análise.

A percentagem de DQO_{hid} foi calculada utilizando-se a fórmula abaixo, onde a diferença $DQO_{ta} - DQO_{fa}$ representa a DQO particulada ($DQO_{part.}$) sujeita a hidrólise.

$$\%DQO_{hid} = \frac{DQO_{hid} \times 100}{(DQO_{ta} - DQO_{fa})}$$

Na 1ª etapa (TRH de 14h), houve dois períodos distintos, a saber: o primeiro, de 19/01 a 23/02 e o segundo, de 25/02 a 28/03. Como mostra a figura 5.7, a hidrólise nestes dois períodos foi muito diferenciada quando comparados os valores absolutos de hidrólise (DQO_{hid}). Nota-se, pelos valores médios da tabela 5.7 que no 2º período houve um queda significativa na DQO_{hid} , porém a quantidade de DQO_{hid} por mg de SSV e a % de DQO_{hid} não sofreram alterações

significativas. Os pontos onde a DQO_{hid} teve um valor maior do que a $DQO_{part.}$ na 1ª etapa, são creditados ao fato de que ocorreu em dias anteriores, uma elevada $DQO_{part.}$ na alimentação do reator acidogênico. Isto provocou um aumento na concentração de $DQO_{part.}$ passível de hidrólise, no interior do reator, causando uma elevada DQO_{fe} na saída do reator acidogênico.

TABELA 5.7. VALORES MÉDIOS DE HIDRÓLISE E ACIDIFICAÇÃO NO REATOR ACIDOGÊNICO

	t (d)	DQO_{fa} (2)	DQO_{fe} (3)	DQO_{hid} (4)=3- 2	SSV (5)	$\frac{DQO_{hid}}{SSV}$ (6)	$\frac{DQO_{hi}}{d.SSV.t}$ (7)	$DQO_{part.}$ (8)	% DQO_{hid} (4/8)x100
1ª Etapa	0,583	712	1.375	663	3.075	0,216	0,370	1.631	40,63
1ª Etapa 19/01-22/02	0,583	846	1.780	934	4.449	0,210	0,360	2.214	42,10
1ª Etapa 25/02-28/03	0,583	587	952	365	1.505	0,243	0,416	978	37,34
2ª Etapa	0,389	828	1.140	312	2.403	0,130	0,334	2.073	15,04
2ª Etapa 30/03-15/04	0,389	1.011	1.184	173	2.783	0,062	0,16	2.491	6,95
2ª Etapa 22/04-04/07	0,389	768	1.125	357	2.108	0,169	0,434	1.934	18,47
3ª Etapa	0,292	933	1.209	276	1.525	0,181	0,620	1.154	23,92

t - tempo de detenção hidráulica, em dias

DQO_{fa} - DQO filtrada na alimentação do reator acidogênico, em $mg\ O_2/L$

DQO_{fe} - DQO filtrada na saída do reator acidogênico, em $mg\ O_2/L$

DQO_{hid} - DQO hidrolisada no reator acidogênico, em $mg\ O_2/L$

SSV - Sólidos suspensos voláteis no reator acidogênico, em mg/L

$DQO_{part.}$ - DQO particulada na alimentação do reator acidogênico, em $mg\ O_2/L$

O fator que mais influenciou a hidrólise, na 1ª etapa, foi a composição do substrato. Isto pode ser explicado pela baixa correlação entre a $DQO_{part.}$ e a DQO_{hid} . ($r = 0,12$). De fato, no 2º período da 1ª etapa, houve uma diminuição na atividade do setor de ribeira e um aumento na atividade do setor de recurtimento e acabamento o que provocou uma alteração na composição do substrato. A $DQO_{part.}$ neste setor, entre outras coisas é constituída de felpas que são de lenta degradação anaeróbia. Outros fatores como pH (6,5 a 7,0), TRH(14h) e ação do reciclo não influenciaram negativamente a hidrólise neste 2º período pois mantiveram-se dentro de valores aceitáveis para que esta fosse realizada, não explicando assim a drástica diminuição da DQO_{hid} no 2º período da 1ª etapa (25/02 a 28/03).

Em relação a análise da hidrólise, ocorrida na 2ª etapa (TRH de 9,33h), também foi se-

parada em dois períodos devido ao choque acidental de pH (3,11) e cromo (340,11mg/L) ocorrido entre os dias 18/04 a 20/04. Estabeleceu-se, então o primeiro período como sendo de 30/03 a 15/04 e o 2º de 22/04 a 04/07.

Na 2ª etapa, a $DQO_{part.}$ média, na alimentação do reator acidogênico, foi a mais elevada de todo o experimento, tendo como valor 2.072,86 mg/L. Em contrapartida, a $\%DQO_{hid.}$ média foi a menor. Comparando-se as figuras 5.7 e 5.8 nota-se que a concentração de $DQO_{part.}$ na alimentação do reator acidogênico, na 2ª etapa, variou em torno de uma média mais elevada do que na 1ª etapa, não apresentando um decréscimo acentuado como no período de 25/02 a 28/03.

Apesar disso, a hidrólise não foi tão significativa e a correlação entre $DQO_{part.}$ e $DQO_{hid.}$ foi praticamente nula ($r = - 0,01$) indicando que a concentração de $DQO_{part.}$ não teve influência no processo de hidrólise. O pH do reator acidogênico, por sua vez, manteve-se em uma faixa entre 6,5 e 7,0. Nesta intervalo, o cromo majoritariamente, encontra-se na forma hidróxida, o enxofre reduzido na sua forma menos tóxica (S^{-2}) e o processo de hidrólise/acidificação não é grandemente comprometido apesar de que a faixa ideal de pH para hidrólise seja entre 5,8 e 6,2. Isto corrobora a conclusão que o processo de hidrólise foi, também nesta etapa, dependente da composição do substrato e não da concentração de $DQO_{part.}$ na alimentação do reator acidogênico. Nesta etapa do experimento, a produção do curtume foi, majoritariamente, no setor de recurtimento e tingimento. A $DQO_{part.}$ originada neste setor é constituída de felpas de couro curtido que são de difícil degradação. Foram observadas felpas na saída do reator metanogênico, o que significa que passaram incólumes por todo o processo e que o tempo de detenção foi insuficiente para degradá-las. Outras características observadas no setor de recurtimento e tingimento foram elevadas concentrações de DQO_{fa} e SO_4^{-2} .

Verifica-se, na figura 5.8 que na 2ª etapa houve diversos pontos com hidrólise negativa, o que não é lógico. A explicação para este fato é que a estação piloto não foi monitorada diariamente. Além disso, na maioria dos dias em que o reator acidogênico apresentou hidrólise negativa, houve uma DQO_{fa} elevada na alimentação, que leva a crer que esta DQO_{fa} foi diluída, no reator acidogênico, provocando uma DQO_{fe} menor do que a DQO_{fa} e conseqüentemente estes resultados errôneos. Foram desconsideradas destas análises os dados referentes aos dias 18/04 e 20/04 devido ao choque de pH e cromo sofrido pela estação piloto.

Na 3ª etapa, houve uma recuperação do processo de hidrólise, relativamente a $\%DQO_{hid.}$ (23,92%) e em relação a quantidade hidrolisada pela biomassa (0,181mg $DQO_{hid.}$ /mg SSV) como mostra a tabela 5.7. O TRH e TRC foram de 7 horas sem a utilização de reciclo da biomassa e houve uma grande variação de pH, na alimentação do reator acidogênico, chegando a valores

ácidos que obrigaram a realização de uma neutralização no tanque pulmão e no próprio reator acidogênico.

Nesta etapa o processo de hidrólise também foi influenciado pela composição do substrato, pois a correlação entre $DQO_{part.}$ e $DQO_{hid.}$ foi de 0,18. A correlação entre a redução de SO_4^{-2} e a quantidade de DQO hidrolisada também não foi significativa ($r = 0,29$). A produção do curtume foi muito variável, destacando-se novamente o setor de recurtimento e tingimento porém com uma pequena produção no setor de ribeira o que explicaria a recuperação do processo de hidrólise.

Entretanto, analisando a figura 5.9, nota-se que no período de 29/07 a 19/08 ocorreram os menores valores de pH na alimentação do reator acidogênico, como mostra a figura A.3, em anexo. Este comportamento foi devido a produção de couro de cor preta que necessita de pH ácido para fixar o corante. Neste período houve também uma grande queda na redução de SO_4^{-2} , com uma recuperação no período seguinte (24/08 a 23/09).

Finalmente, analisando os dados médios da tabela 5.7 nota-se que realmente a ação de hidrólise da biomassa foi muito variável. Na 1ª etapa, a $DQO_{hid.}/SSV$ foi de 0,216, reduzindo-se significativamente na 2ª etapa para um valor médio de 0,13. Após o choque de pH (3,11) e cromo (340,11 mg/L) o processo de hidrólise mostrou uma recuperação alcançando um valor de 0,13mg $DQO_{hid.}/mg$ SSV atingindo uma performance superior ao período compreendido entre 30/03 e 15/04.

Fatores como reciclo, TRH, SSV e $DQO_{part.}$ não foram determinantes. Na 3ª etapa, onde houve condições críticas quanto a estes parâmetros (TRH de 7h, variação de pH, baixa concentração de SSV e $DQO_{part.}$), a hidrólise foi superior a 2ª etapa em termos percentuais (23,92%) e em relação a quantidade de DQO hidrolisada pela biomassa (0,181mg $DQO_{hid.}/mg$ SSV).

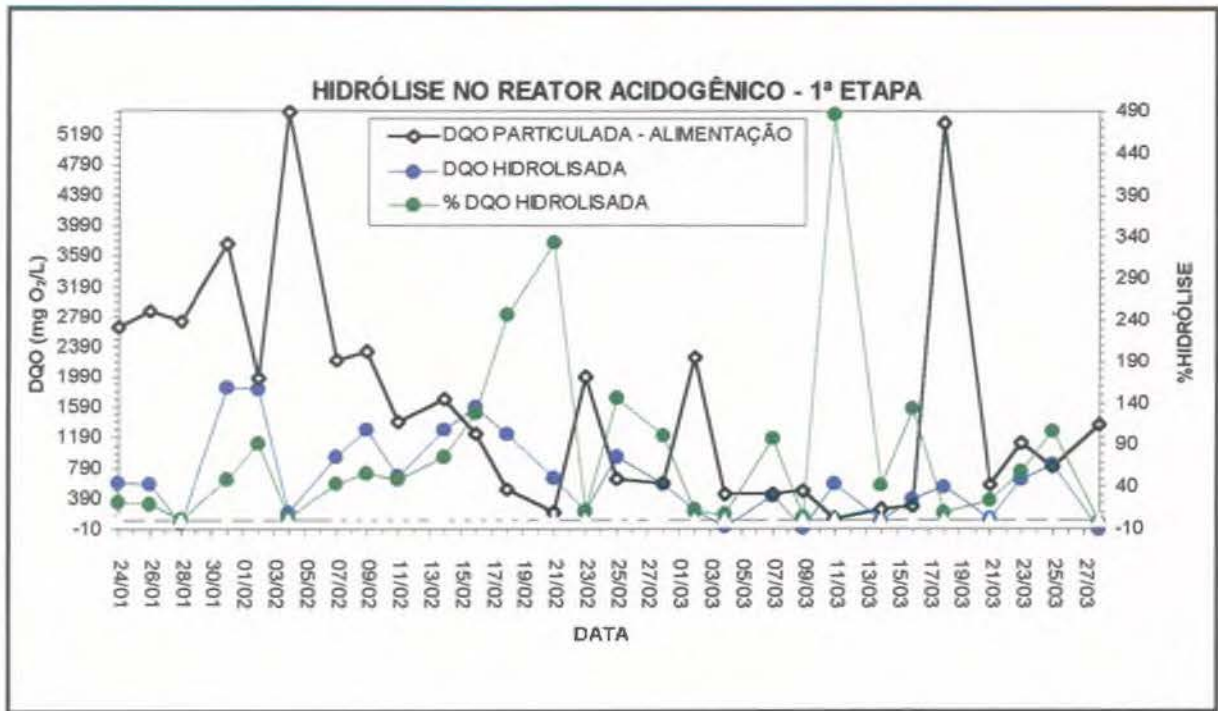


Figura 5.7. Gráfico da DQO Hidrolisada no Reator Acidogênico na 1ª Etapa

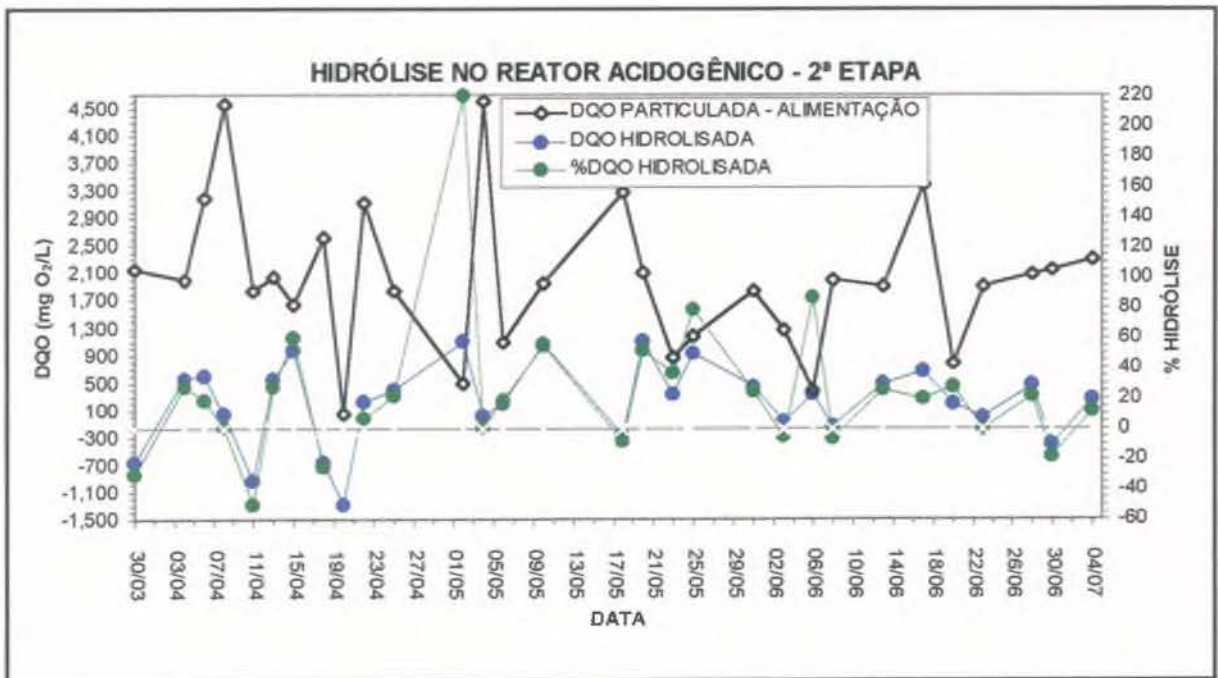


Figura 5.8. Gráfico da DQO Hidrolisada no Reator Acidogênico na 2ª Etapa

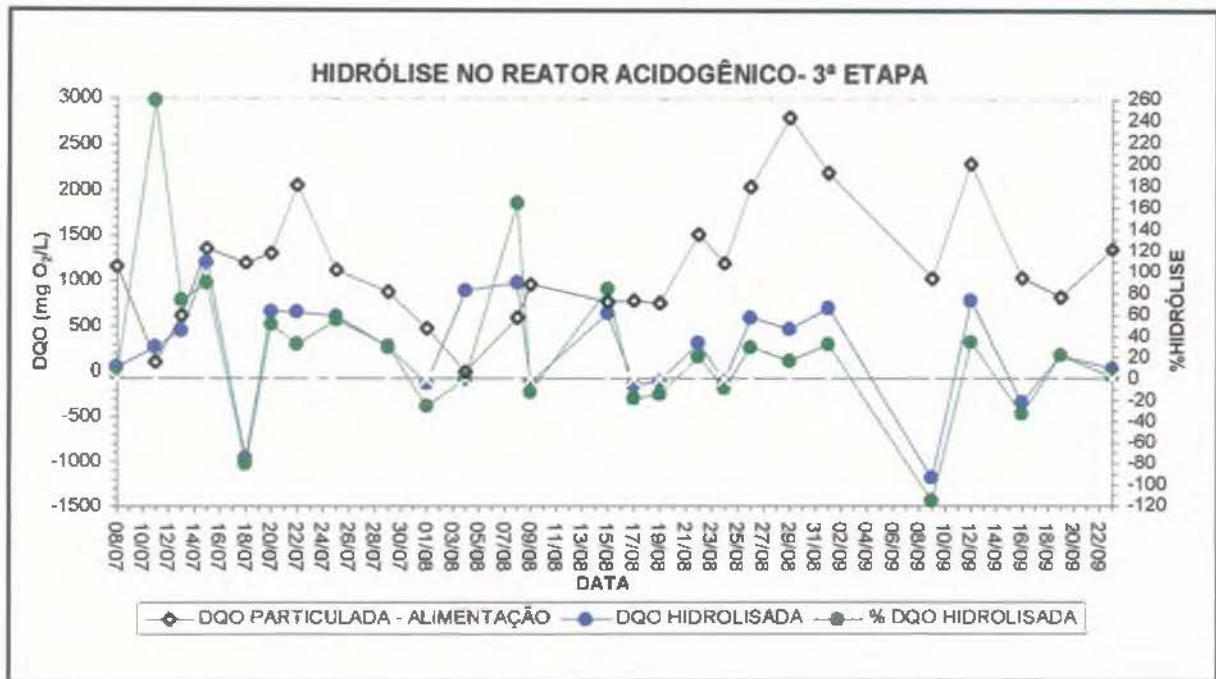


Figura 5.9. Gráfico da DQO Hidrolisada no Reator Acidogênico na 3ª Etapa

TABELA 5.8. CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ÁCIDO ACÉTICO, PROPIONICO E BUTÍRICO

	1ª ETAPA			2ª ETAPA			3ª ETAPA		
	ACET	PROP	BUT	ACET	PROP	BUT	ACET	PROP	BUT
ALIM.	44,72	9,36	3,47	49,35	13,92	2,91	31,21	14,19	1,59
ACID.	106,50	7,44	1,32	133,13	16,89	7,49	134,61	20,06	5,99
SED.	88,09	7,04	2,35	137,84	19,46	6,71	105,26	19,12	5,38
MET.	87,58	1,65	0,92	133,84	11,41	4,03	63,28	17,91	3,81

Concentração está expressa em mg/L.

Quanto a acidificação, como não foram contabilizados os ácidos consumidos na redução de SO_4^{2-} , houve uma redução drástica na percentagem de acidificação em relação a DQO hidrolisada, como mostra a tabela 5.9. Particularmente, ocorreu um aumento na produção de ácido acético, na 2ª e 3ª etapa quando comparadas com a 1ª etapa, onde houve uma redução de ácido propiônico e butírico o que não ocorreu nas etapas seguintes. Pode-se concluir que as bactérias que convertem sintroficamente ácido propiônico foram afetadas de alguma forma seja pela mudança de processo na fase acidogênica (com e sem reciclo), composição de substrato ou pelo aumento da pres-

são parcial de H₂ que não foi monitorado. O mesmo ocorreu com o ácido butírico.

Pelas características da fase acidogênica essa associação sintrófica foi realizada pelas BRS. Isto fica mais realçado na 3ª etapa onde ocorreu um aumento na produção de ácido propiônico e uma redução no consumo de SO₄⁻², podendo ser um indicativo de que as BRS, que utilizam ácido propiônico, com o aumento da vazão sofreram uma "lavagem" do reator acidogênico. Este comportamento evidencia que alguns dos gêneros que foram inibidos pela diminuição do TRH (de 9,33 para 7 horas) e inexistência do reciclo, são aqueles que oxidam os ácidos orgânicos de forma incompleta. Estes gêneros possuem um μ_{máx.} da ordem de 0,33 d⁻¹, ou seja, superior ao TRH de 7 horas. Outro fator que poderia inibir consumo de ácido propiônico é a concentração de S⁻², porém este diminuiu da 1ª para a 2ª e 3ª etapa.

A acidificação foi analisada somente em termos percentuais com referência a DQO_{fa}, utilizando a expressão abaixo:

$$\% \text{ACIDIFICAÇÃO} = \frac{\{[AV]_e - [AV]_a\} \times 1,067 \times 100}{DQO_{fa}}$$

onde: [AV]_e é a concentração de ácidos voláteis na saída do reator acidogênico;

[AV]_a é a concentração de ácidos voláteis na alimentação do reator acidogênico;

DQO_{fa} é a DQO na alimentação do reator acidogênico e a constante 1,067 corresponde a DQO de 1 mg de ácido acético.

TABELA 5.9. VALORES DE ACIDIFICAÇÃO NO REATOR ACIDOGÊNICO

PERÍODO	DQO _{fa} (mg O ₂ /L)	[AV] _a (mg/L)	[AV] _e (mg/L)	ACIDIFICAÇÃO (%)
1ª Etapa	750,71	323,72	471,52	21,00
1ª Etapa 19/01-22/02	860,41	389,33	653,27	32,73
1ª Etapa 25/02-28/03	579,26	210,00	156,50	-9,85
2ª Etapa	792,58	288,31	345,56	7,71
2ª Etapa 30/03-15/04	960,00	267,19	264,37	-0,313
2ª Etapa 22/04-04/07	734,35	295,65	373,80	11,36
3ª Etapa	933,38	279,23	369,90	10,36

Analisando os gráficos de ácidos voláteis em anexo (figuras A.11, A.12 e A.13), nota-se que na 1ª etapa houve uma expressiva redução na sua produção quando o efluente estava diluído, inclusive com concentrações de ácidos voláteis maiores na entrada do que na saída do reator acidogênico, evidenciando um consumo maior do que a produção destes. Na 2ª etapa houve uma recuperação, porém não alcançando os níveis iniciais da etapa anterior. Na 3ª etapa, houve em alguns períodos uma produção razoável de ácidos voláteis, talvez mais pela queda da redução de SO_4^{2-} do que pela mudança de substrato. No período compreendido entre 20/07 e 19/08, ocorreram diversos pontos com concentrações de ácidos voláteis mais elevadas na alimentação do que na saída do reator acidogênico. Os pontos de alta concentração de ácidos voláteis coincidem com os pontos de baixo pH na alimentação (Figura A.3), o que é uma característica da atividade do setor de recurtimento e tingimento. Os valores médios exibidos na tabela 5.9 mostram que além do valor da DQO_{fa} outros fatores podem ter influenciado a acidificação. O principal fator pode ter sido também a composição do substrato (DQO_{fa}). Apesar do choque de pH e cromo sofrido pela estação piloto e pela redução do TRH com a supressão do reciclo, o TRH do reator acidogênico foi suficientemente elevado para propiciar o desenvolvimento de bactérias acidogênicas. Na 2ª e 3ª etapas houve uma predominância do setor de recurtimento o que propiciou uma DQO_{fa} mais elevada na alimentação, porém esta DQO_{fa} era constituída de corantes, taninos e óleos sulfitados e sulfatados. Isto indicou um substrato mais complexo, de degradabilidade mais lenta do que aquela de substratos mais simples. Este comportamento na característica do afluente ao reator acidogênico também explicaria a menor concentração de ácidos voláteis na saída do reator acidogênico do que na alimentação deste.

5.6. Avaliação do Reator Metanogênico

O reator metanogênico apresentou, de um modo geral, boa performance frente aos compostos tóxicos presentes no efluente de curtume (S^{2-} , Cr, tanantes e corantes). Mesmo após o choque de pH e cromo que, na alimentação do reator metanogênico, alcançaram valores de 3,21 e 312,28mg/L respectivamente, o reator recuperou-se (em relação as BPM) e as BRS tornaram a ter uma importância menor na remoção de DQO. Os melhores resultados foram obtidos na 1ª etapa do experimento com TRH de 22h, no reator metanogênico.

A média de remoção de DQO_b no reator metanogênico na 1ª etapa, foi de 41,23%, sendo que valores superiores a 80% foram alcançados. O fator mais importante que influenciou o comportamento da fase metanogênica foi a característica do efluente de curtume, influenciado pela

produção muito variável da atividade dos setores de ribeira e acabamento.

Como este fato foi marcante no desempenho da estação piloto, a 1ª etapa foi dividida em 2 períodos: o 1º de 19/01 até 23/02 e o 2º de 25/02 a 28/03. Após o dia 23/02 houve uma queda na % de remoção de DQO_v, uma diminuição da razão DQO/SO₄⁻² e carga orgânica, como consequência da interrupção do setor de ribeira.

Tanto a C.O. como a razão DQO/SO₄⁻² parece terem influenciado a eficiência do reator metanogênico. Apesar da razão DQO/SO₄⁻² média, no 2º período ter sido 3,93 mg DQO/mgSO₄⁻², o que é um valor bem acima do mínimo teórico (0,67 mg DQO/mg SO₄⁻²) para que haja, além da redução de SO₄⁻² geração de metano, na maioria dos pontos (figura 5.11) em que não houve remoção satisfatória de DQO a razão DQO/SO₄⁻² estava abaixo de 3 mg DQO/mg SO₄⁻² (valor recomendado por Anderson *et al.*, 1993 para garantir a ação das BPM). A produção de metano não cessou neste período, mesmo com os baixos valores de C.O. e DQO/SO₄⁻². Estes baixos valores de DQO/SO₄⁻² observados na alimentação do reator metanogênico podem ser a causa do aumento na quantidade de SO₄⁻² reduzido neste reator e uma predominância das BRS, em relação as BPM, na competição pelo substrato.

Como consequência, houve um desequilíbrio entre os grupos de bactérias e a % da DQO removida, no reator metanogênico, para reduzir SO₄⁻² aumentou de 5,16% no período compreendido entre 19/01 e 23/02 para 74,63% no período compreendido entre 25/02 e 28/03. Esta consequência foi ocasionada pela mudança nas características do efluente do curtume quando cessou a atividade de ribeira e a maior parte do efluente era originado do setor de acabamento.

Estes fatores mais a mudança de substrato podem ter colaborado para a perda da atividade metanogênica acetoclástica avaliada pelos testes de atividade metanogênica. Apesar disso, a produção de gás não cessou, o que pode ser explicado por dois motivos:

- 1º- As BPM acetoclásticas fixaram-se no meio suporte do filtro e assim não puderam ser avaliadas já que o teste de atividade metanogênica foi realizado somente com a biomassa suspensa,
- 2º- As BPM acetoclásticas foram inibidas e a produção de metano ocorreu devido a ação das BPM hidrogenotróficas que competem mais efetivamente com as BRS hidrogenotróficas.

Na figura 5.10 fica evidente que na 1ª etapa não houve nenhuma inibição da performance do reator metanogênico pelas concentrações de H₂S, o que foi confirmado pelo baixo coeficiente de correlação ($r = -0,093$). Isto prova que ao menos para as condições operacionais da 1ª etapa do experimento, a presença de S⁻², originados pela redução de SO₄⁻² não foi fator determinante para uma queda na performance do reator metanogênico no 2º período (23/02-28/03) da 1ª etapa.

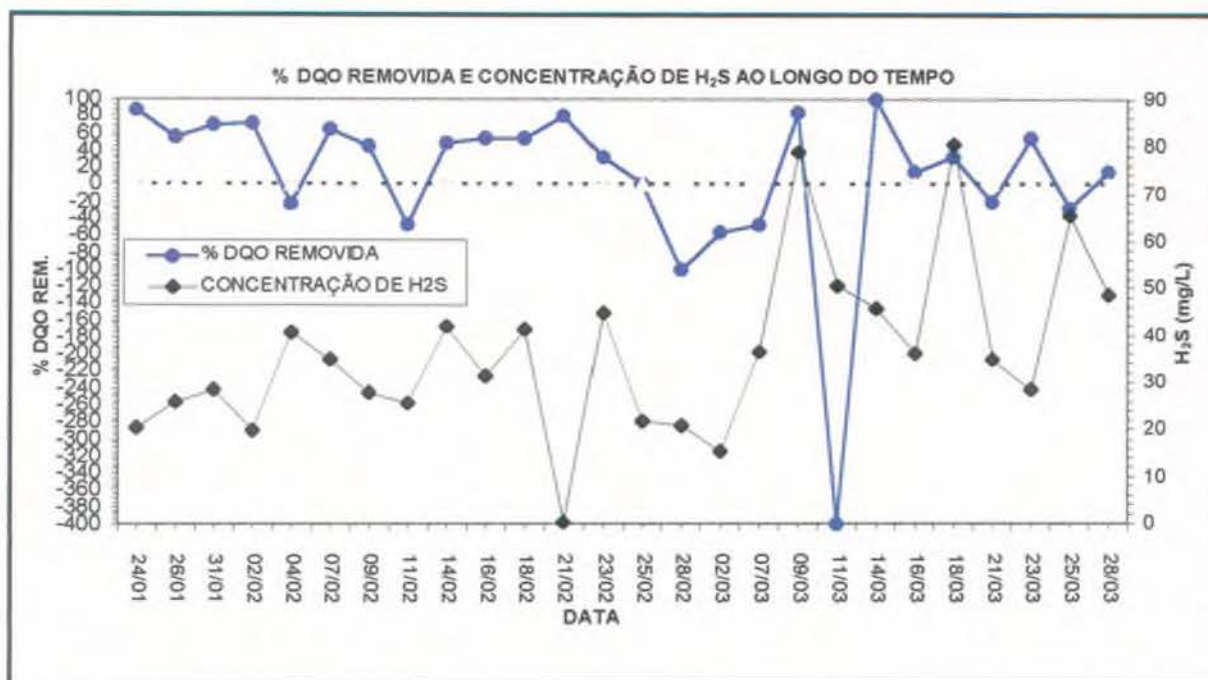


Figura 5.10. Gráfico da % Rem. DQO_i e Concentrações de H₂S. Reator Metanogênico - 1ª Etapa

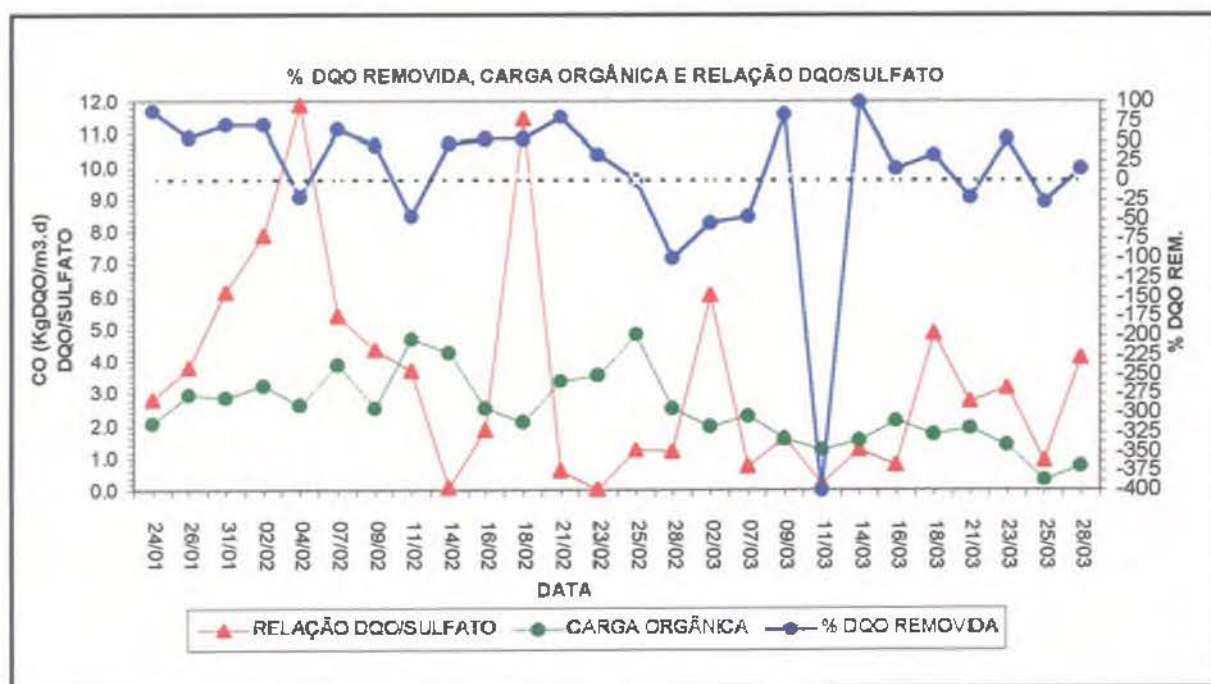


Figura 5.11. Gráfico da % Rem. DQO, CO e Razão DQO/SO₄²⁻. Reator Metanogênico - 1ª Etapa

Como mostra a figura 5.11, nos pontos onde a remoção de DQO, apresentou valores negativos ocorreram baixos valores de C.O. e DQO/SO₄²⁻. Estes baixos valores de C.O. e de

DQO/SO₄⁻² podem ter provocado uma lavagem de biomassa, visto que uma menor quantidade de substrato estava disponível para esta biomassa. Outra consequência disto foi a predominância das BRS sobre as BPM demonstrado pelo grande percentual de DQO utilizada para reduzir SO₄⁻² (74,63%) no 2º período da 1ª etapa (25/02 a 28/03).

TABELA 5.10 DADOS MÉDIOS DE C.O. E DQO/SO₄⁻² DA 1ª ETAPA

	CO 1ª Etapa	CO 19/01 a 23/02	CO 25/02 a 28/03	DQO SO ₄ ⁻² 1ª Etapa	DQO SO ₄ ⁻² 19/01 a 23/02	DQO SO ₄ ⁻² 25/02 a 28/03	% DQO p/ Red. SO ₄ ⁻² 19/01 a 23/02	% DQO p/ Red. SO ₄ ⁻² 25/02 a 28/03
Reator Metan.	1,93	2,58	1,28	8,51	11,97	5,05	5,16	74,63

C.O. está expressa em KgDQO/m³.d; DQO/SO₄⁻² está expressa em mgDQO/mgSO₄⁻²

TABELA 5.11 DADOS OPERACIONAIS MÉDIOS DA 1ª ETAPA

Parâmetros	Alimentação	Saída do Sedimentador	Saída do Reator Metanogênico	% Red. DQO Reator Metanogênico	% Red. DQO Est. Piloto
DQO _i	2.482,76	2.028,95	1.192,36	41,23	51,97
DQO _f	726,22	1.012,10	462,80	54,27	-----
DQO _i 19/01-23/02	3.066,32	2.586,84	1.242,92	51,95	59,46
DQO _i 25/02-28/03	1.570,94	1.269,75	1.111,47	12,46	29,25
DQO _f 19/01-23/02	803,24	1.376,64	578,75	57,96	27,95
DQO _f 25/02-28/03	573,00	442,25	277,53	37,25	51,56
SO ₄ ⁻²	731,15	302,35	158,83	-----	-----
SO ₄ ⁻² 19/01-23/02	626,13	267,87	164,32	-----	-----
SO ₄ ⁻² 25/02-28/03	807,14	322,86	146,54	-----	-----

DQO - expressa em mgO₂/L; SO₄⁻² - expressa em mg/L

As concentrações de ácidos voláteis mantiveram-se abaixo de 200 mg/L na maior parte da 1ª etapa. A razão AV/AT manteve-se abaixo de 0,1 tendo como média 0,06. Já pelo método de Ripley, o reator metanogênico não mostrou-se tão estável. Desde o início do experimento a razão AI/AP apresentou-se muito variável, com valores acima de 0,3. Este valor é o máximo proposto por Ripley *et al.*, 1985, para que um reator anaeróbio funcione de uma forma estável. No 2º período (25/02 a 28/03) da 1ª etapa a razão AI/AP atingiu valores mais elevados, acima de 0,4, indicando que a mudança nas características do efluente do curtume e/ou a predominância das BRS afetaram a estabilidade do reator metanogênico. Outro fator que pode ter afetado esta razão AI/AP foi a possível existência, em grande número, de bactérias hidrogenotróficas, sejam BRS ou BPM. Estas bactérias, ao contrário das acetotróficas, consomem alcalinidade ao utilizar H_2+CO_2 como substrato.

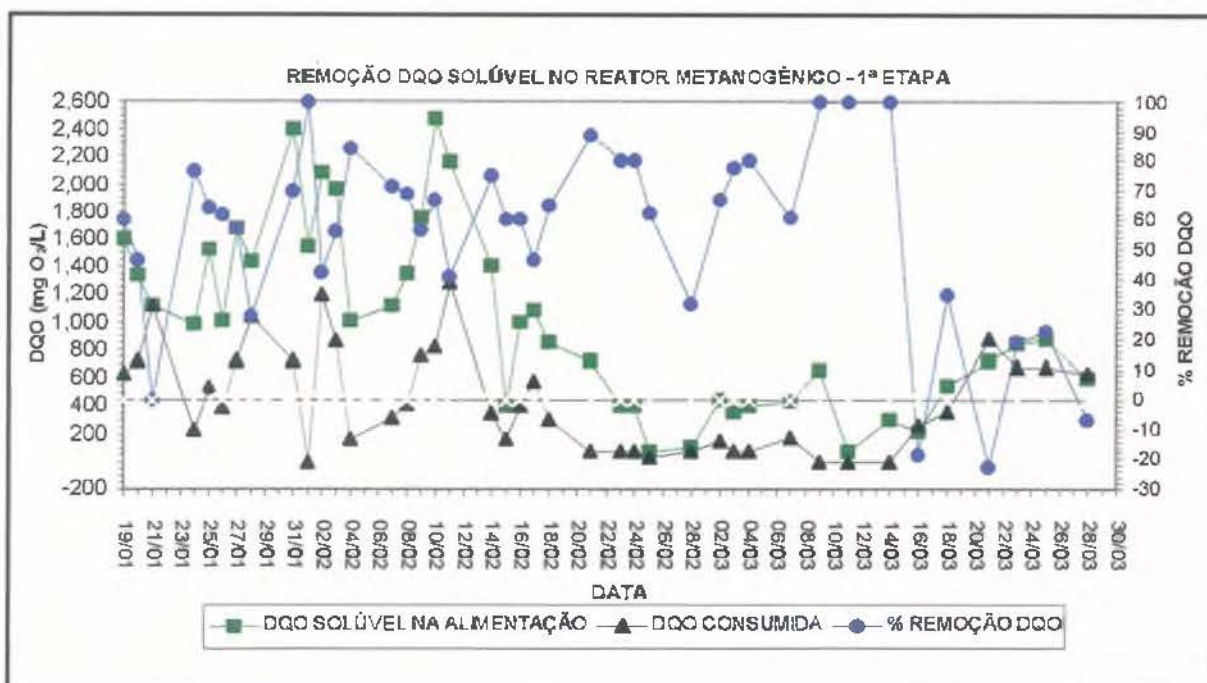


Figura 5.12. Gráfico mostrando remoção de DQO_r no Reator Metanogênico - 1ª Etapa

Na 1ª etapa a remoção de DQO_r média no reator metanogênico foi de 54,27% com picos de 100% de remoção como mostra a figura 5.12. Não houve diferenças significativas na remoção DQO_b entre os dois períodos analisados da 1ª etapa, apesar do reator metanogênico ter tido um decréscimo na sua performance. Pelo consumo de DQO para reduzir SO_4^{2-} (74,63% da DQO_r consumida, no reator metanogênico) é factível afirmar que a maior parte da DQO_r consumida no reator metanogênico, no período compreendido entre 25/02 a 28/03, foi através das BRS. Isto

demonstra que neste período, as BRS realmente foram preponderantes na competição pelo substrato apesar da alta razão DQO/SO_4^{-2} . Pode-se afirmar então, que a CO e a composição do substrato foram determinantes na performance do reator metanogênico.

No reator acidogênico houve uma redução na ação de hidrólise, inclusive havendo uma redução na DQO_f , na saída deste reator, significando que a quantidade de DQO_f consumida foi maior do que a quantidade hidrolisada. Este comportamento também comprometeu a performance do reator metanogênico. Com a mudança na característica do efluente do curtume, a quantidade de DQO_f removida foi superior a quantidade de DQO_i removida, o que denota uma perda de biomassa no reator metanogênico.

Na 2ª etapa do experimento durante a qual o reator metanogênico foi operado com TRH de 14,67h, a DQO_i média na alimentação da estação piloto, foi maior do que a DQO_i média da 1ª etapa, porém na alimentação do reator metanogênico a DQO_i média foi menor do que na 1ª etapa. Isto pode ser atribuído a maior concentração de SSV na alimentação do reator acidogênico. Nesta etapa, a maior redução de DQO_i ocorreu na fase acidogênica, tendo como média, 39,71% de remoção de DQO_i , enquanto que a estação piloto teve uma redução média de 49,66% de DQO_i .

A CO influenciada tanto pelo aumento da DQO_i como pela diminuição do TRH (22h para 14,67h), sofreu um sensível incremento, porém a razão DQO_i/SO_4^{-2} não teve o mesmo comportamento devido ao substancial aumento na concentração de SO_4^{-2} . O processo nesta etapa foi amplamente dominado pelas BRS já que 57,56% da DQO consumida foi para a redução de SO_4^{-2} . Isto refletiu-se no aumento da concentração de S^{-2} e H_2S na saída do reator metanogênico. Dois fatores podem ter colaborado para este fato:

1º- Lavagem das BRS do reator acidogênico e conseqüente aumento da disponibilidade de SO_4^{-2} no reator metanogênico, gerando mais sulfetos o que provocou um desequilíbrio entre as espécies;
2º- O choque acidental de Cr (340,11 mg/L) e pH (3,11) no dia 18/04 que comprometeu a biomassa do reator metanogênico e com isso provocando uma nova partida no reator metanogênico. Um provável efeito desta nova partida foi que as BRS estabeleceram-se, em um primeiro momento, com vantagens devido a seu maior $\mu_{m\acute{a}x}$ e menor K_s .

TABELA 5.12 DADOS MÉDIOS DE CO E DQO/SO₄⁻² DA 2ª ETAPA

	CO 2ª Etapa	CO 30/03 a 15/04	CO 18/04 a 04/07	DQO/SO ₄ ⁻² 2ª Etapa	DQO/SO ₄ ⁻² 30/03 a 15/04	DQO/SO ₄ ⁻² 18/04 a 04/07	%DQO p/ Red. SO ₄ ⁻² 30/03 a 15/04	%DQO p/ Red. SO ₄ ⁻² 18/04 a 04/07
R.Met	2,73	3,39	2,53	1,85	2,28	1,71	59,11	54,33

Após o choque accidental de pH (3,11) e Cr (340,11 mg/L) o reator metanogênico foi dominado inteiramente pelas BRS. Os ácidos voláteis que mantinham-se em concentrações abaixo de 200 mg/L (média de 146,67 mg/L) passaram a uma concentração média de 330,29 mg/L significando que também as espécies acidogênicas reestabeleceram-se rapidamente. A concentração média de ácido acético aumentou de 41,91 mg/L (levando-se em consideração as concentrações da 1ª etapa) para 165,83 mg/L após o choque de pH e Cr. Elevações significativas de ácido propiônico e butírico também foram observadas. Este acúmulo de ácido propiônico pode indicar que houve uma alta pressão parcial de H₂ e/ou que a associação sintrófica que degrada o ácido propiônico foi afetada pelo choque de pH e Cr. Isto evidencia que houve um desequilíbrio na ecologia do reator metanogênico, onde ao que parece, as espécies de bactérias mais afetadas pelo choque de pH e cromo foram as acetoclásticas, visto o acúmulo de ácido acético no reator metanogênico. A razão AV/AT confirmou esta desestabilização no reator pelo aumento no seu valor médio de 0,06 para 0,21.

Quanto a eficiência na remoção de DQO_p, não houve diferença significativa quando comparada as 1ª e 2ª etapas em relação a estação piloto (51,97% para 49,66%). Entretanto, quando é comparada a eficiência do reator metanogênico a diferença é significativa (41,23% para 16,50%) a 5% de significância. Estes dados indicam que a fase acidogênica, na 2ª etapa, foi importante para manter a performance do sistema. Provavelmente esta DQO_i tenha sido removida de 3 formas:

- 1ª- DQO consumida na redução de SO₄⁻²;
- 2ª- DQO relativa aos SSV retirado do sistema pelo sedimentador da 1ª fase e
- 3ª- DQO relativa aos corantes e tanantes adsorvidos na biomassa retirada pelo sedimentador da 1ª fase

A DQO_i consumida na redução de SO₄⁻² representa, segundo os dados da tabela 5.11 28,27% da DQO_i removida na 1ª fase.

TABELA 5.13 DADOS OPERACIONAIS MÉDIOS DA 2ª ETAPA

Parâmetros	Alimentação	Saída do Sedimentador	Saída do Reator Metanogênico	%Red. DQO Reator Metanogênico	% Red. DQO Est. Piloto
DQO _i	2.790,00	1.682,00	1.404,44	16,50	49,66
DQO _f	798,24	808,00	618,13	23,50	-----
DQO _i 30/03-15/04	3.380,00	2.074,29	1.851,43	10,74	45,22
DQO _i 18/04-04/07	2.604,33	1.572,16	1.279,28	18,63	50,88
DQO _f 30/03-25/04	920,00	822,86	731,43	11,11	20,50
DQO _f 18/04-04/07	760,92	803,48	585,08	27,18	23,10
SO ₄ ⁻²	1.038,35	570,85	332,40	-----	-----
SO ₄ ⁻² 30/03-15/04	1.031,06	349,16	152,53	-----	-----
SO ₄ ⁻² 18/04-04/07	1.041,06	638,32	400,81	-----	-----

Outro fator que pode ter influenciado a performance da estação piloto na 2ª etapa dos experimentos foi o choque de pH (3,11) e cromo (340,11 mg/L) que comprometeu o processo de hidrólise no reator acidogênico e a performance do reator metanogênico. Analisando as figuras 5.13 e 5.14, nota-se que a CO manteve-se em níveis superiores aos do 2º período da 1ª etapa (25/02 a 28/03), porém a performance do reator metanogênico não retornou àquela do 1º período (19/01 a 23/02) da 1ª etapa. Embora os valores de CO tenham variado em valores próximos a 3 Kg DQO/m³.dia, a razão DQO/SO₄⁻² oscilou em torno de 2, apresentando na maioria dos pontos uma razão inferior a 2. Estas características, além do choque de pH (3,21) e cromo (312,28 mg/L), afetou a performance do reator metanogênico. No dia 31/05, houve uma drástica queda na % remoção de DQO_i neste reator. Os valores de CO e DQO/SO₄⁻² foram inferiores a 1 (Figura 5.14). Nota-se que nos pontos onde a razão DQO/SO₄⁻² diminuiu, mas a CO aumentou, a % remoção de DQO_i é positiva, indicando uma maior dependência da biomassa em relação a CO do que em relação a razão DQO/SO₄⁻². Isto foi sustentado pelo coeficiente de correlação que entre a percentagem de remoção de DQO e CO foi de r = 0,50, enquanto a correlação com a razão

DQO/SO₄²⁻ foi de r = 0,29. A correlação entre a percentagem de remoção de DQO e H₂S foi de apenas 0,20.

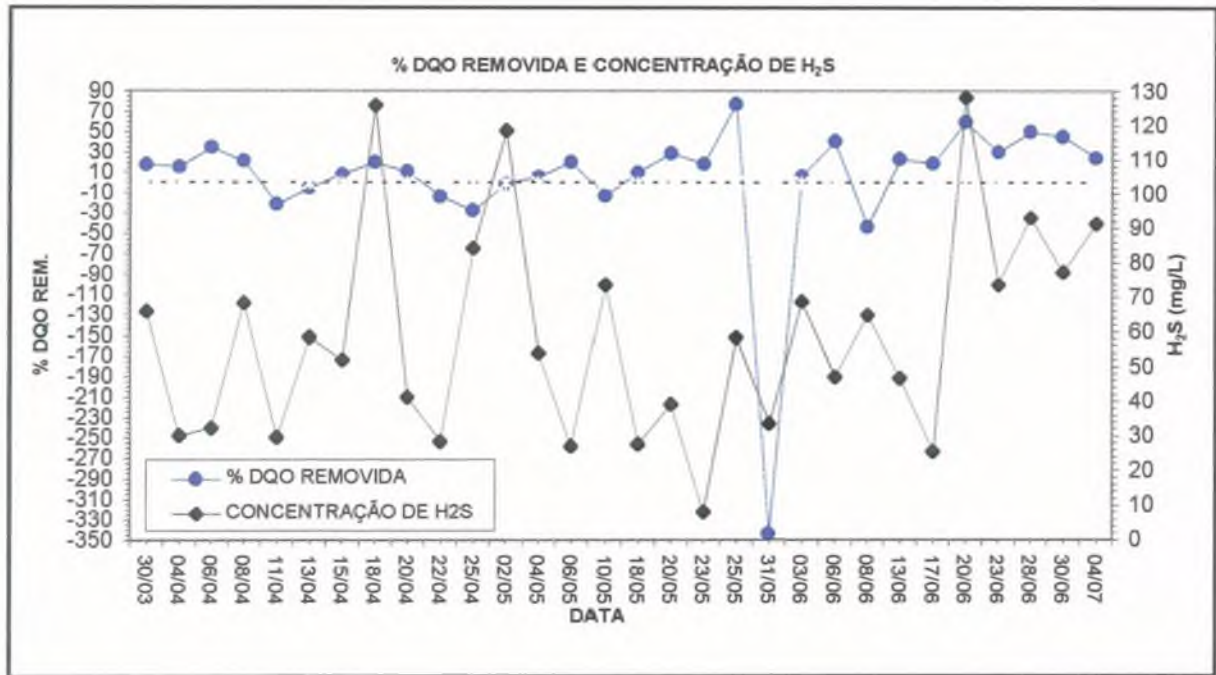


Figura 5.13. Gráfico da % Rem. DQO, e Concentrações de H₂S. Reator Metanogênico - 2ª Etapa

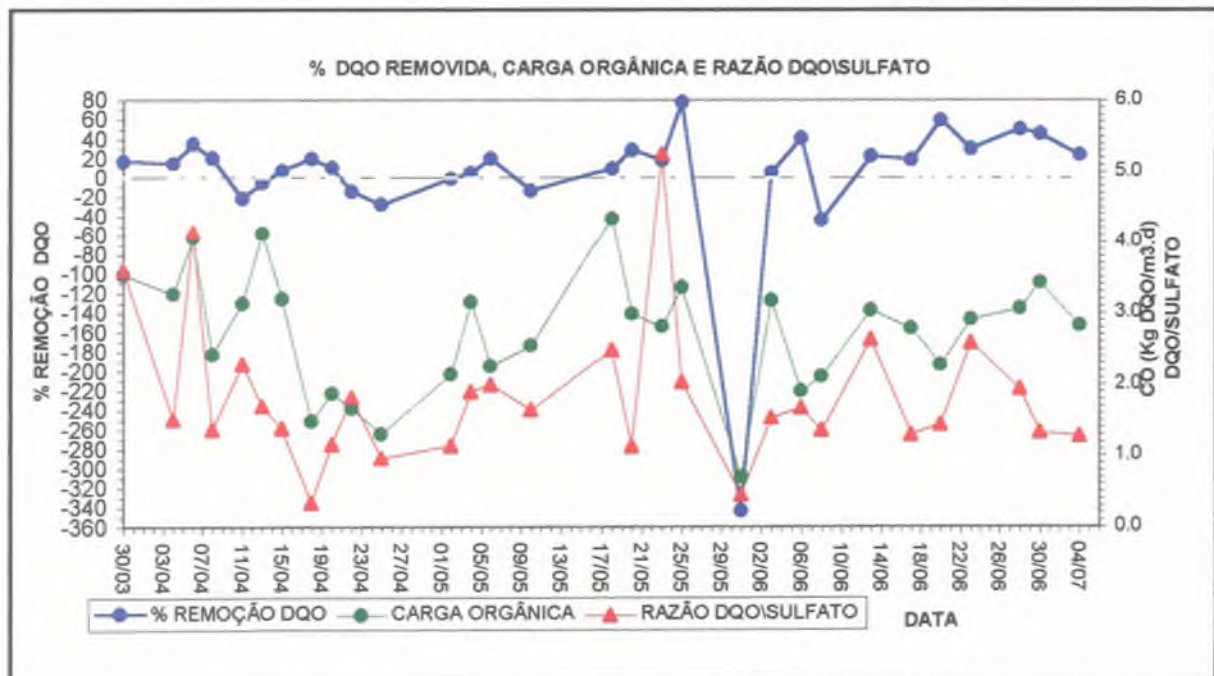


Figura 5.14. Gráfico da Remoção de DQO, CO e Razão DQO/SO₄²⁻. R. Metanogênico -2ª Etapa

Na 2ª etapa, a remoção média de DQO_p no reator metanogênico, foi de 23,50%, alcançando pico de 78% no final do 2º período (18/04 a 04/07) da 2ª etapa (Figura 5.15). No reator acidogênico houve uma queda na hidrólise e a quantidade de SO_4^{2-} reduzido manteve-se nos mesmos níveis, o que colaborou na queda da DQO_r na alimentação do reator metanogênico. Conforme figura 5.15, nota-se uma recuperação na % remoção de DQO_r no final do 2º período. Porém, em termos absolutos, não houve alteração significativa.

Considerando-se os valores médios apresentados na tabela 5.11 e pelo gráfico de AV/AT em anexo (Figura A.17), verifica-se que nesta etapa houve um pronunciado processo de hidrólise/acidificação no reator metanogênico. A DQO_r consumida para reduzir SO_4^{2-} foi de 159,76 mg O_2/L . Somando-se isso a DQO_r na saída do reator metanogênico, nota-se que houve um aumento na quantidade de DQO_r em relação a alimentação do reator metanogênico. Esta predominância da acidogênese em relação a metanogênese certamente foi devido ao choque de pH (3,11) e cromo (340,11 mg/L) que afetou a biomassa do lodo anaeróbio, provocando uma nova partida.

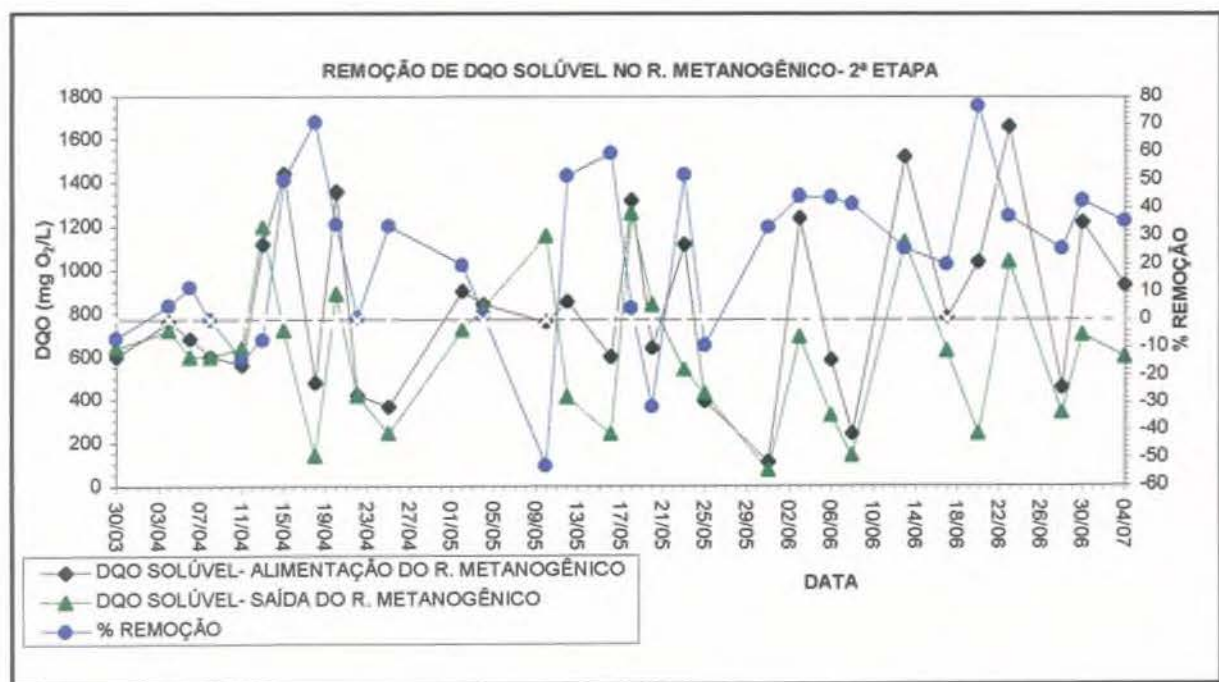


Figura 5.15. Gráfico Mostrando Remoção de DQO_r no Reator Metanogênico - 2ª Etapa

O perfil de SSV no reator metanogênico apresentou características diferenciadas ao longo do reator. No cone (entrada do reator) a biomassa possuía cor negra com grande número de grânulos e também cristais não identificados. A quantidade de biomassa com característica

granular diminuiu com o aumento da altura do reator. A biomassa floculenta, mostrou comportamento inverso, ou seja, sua predominância aumentou com o aumento da altura do reator, o que é esperado, pois a sedimentabilidade da biomassa granular é superior a biomassa floculenta. Testes de atividade metanogênica resultaram em produção nula de gás, confirmando a inibição das BPM acetoclásticas na biomassa suspensa.

A tabela 5.14 apresenta alguns valores médios que caracterizam a 3ª etapa de estudos, executada no período de 04/07 a 23/09 com TRH de 11h no reator metanogênico. Esta etapa caracterizou-se pela recuperação da performance do reator metanogênico, em relação a 2ª etapa.

A percentagem da DQO_i utilizada para reduzir SO₄⁻² (34,66%), na 3ª etapa, no reator metanogênico, foi menor do que aquela da 2ª etapa e isto pode ser um indicador da recuperação do reator metanogênico, visto que, nesta etapa, ocorreu uma maior quantidade de SO₄⁻² reduzido porém um consumo médio de DQO_i 2,27 vezes maior em relação a 2ª etapa do experimento. O teste de atividade metanogênica com acetato também resultou em produção nula de metano, o que parece confirmar a hipótese de que as BPM acetoclásticas na biomassa suspensa foram inibidas restando a metanogênese através das BPM hidrogenotróficas e das BPM fixadas no meio suporte do FA. Testes de atividade metanogênica com ácido propiônico e butírico também não apresentaram produção de gás, o que pode indicar uma alta pressão parcial de H₂ ou a inibição da associação sintrófica com BPM já que a associação sintrófica que degrada propionato com BRS são mais efetivas (Harada *et al.*, 1994). Então a inibição seria mais através da competição pelo substrato do que por efeito tóxico de S⁻² e H₂S.

TABELA 5.14 DADOS OPERACIONAIS MÉDIOS DA 3ª ETAPA

Parâmetros	Alimentação	Saída do Sedimentador	saída do Reator Metanogênico	%Red. DQO Reator Metanogênico	%Redução DQO Est. Piloto
DQO _i	2.087,40	1.885,00	1.253,10	33,52	39,97
DQO _f	914,15	993,38	629,77	36,60	-----
SO ₄ ⁻²	896,19	667,99	341,09	-----	-----
DQO _i /SO ₄ ⁻²	2,33	-----	2,97	-----	-----
CO(DQO _i)	-----	-----	4,04	-----	-----
%DQO _i p/ Red. SO ₄ ⁻²	-----	75,54	34,66	-----	-----

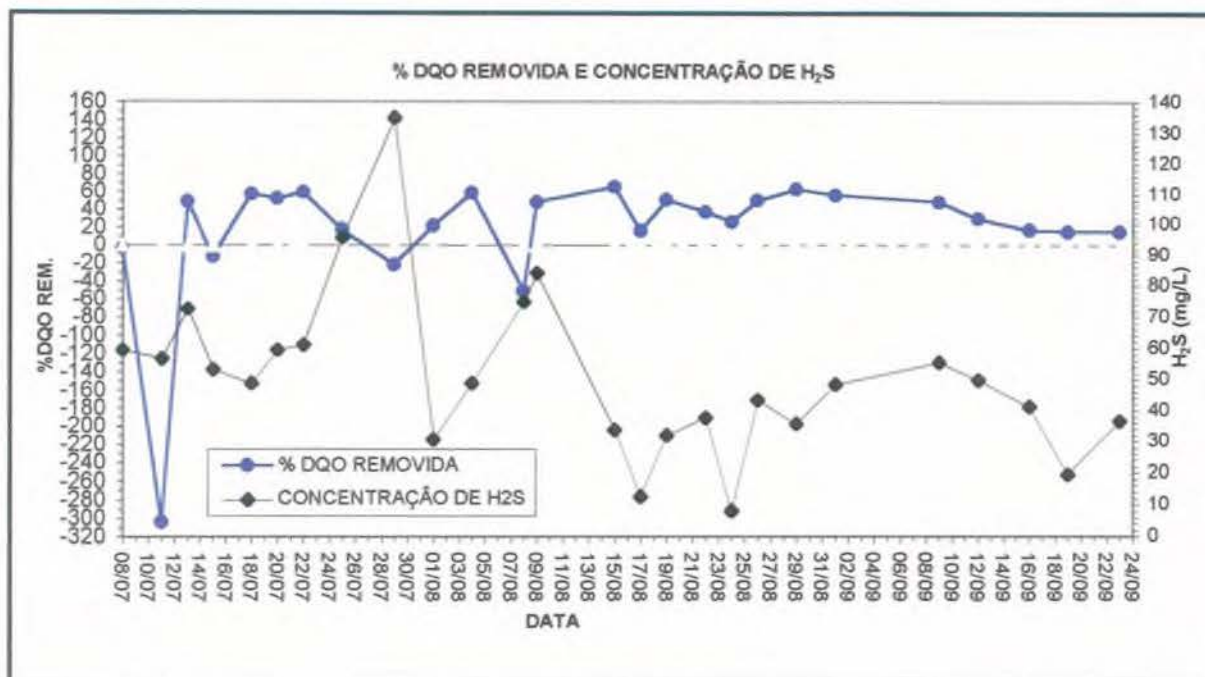


Figura 5.16. Gráfico da % Rem. DQO₁ e Concentrações de H₂S. Reator Metanogênico - 3ª Etapa

Analisando-se a figura 5.17 nota-se que no dia 11/07 a remoção DQO₁ foi fortemente influenciada pela CO e DQO/SO₄⁻² como já o fora em períodos anteriores da 1ª e 2ª etapa. Em outros períodos parece que um conjunto de fatores influenciou esta eficiência. Estes fatores são H₂S, CO e DQO/SO₄⁻². Análise linear múltipla apresentou correlação e significância muito baixa. Correlação entre DQO removida e cada um dos fatores citados isoladamente também não foi muito significativa. Verifica-se, na figura 5.17 que também na 3ª etapa a remoção DQO₁ foi negativa quando os valores de CO e DQO/SO₄⁻² decresceram. No período compreendido entre 09/08 e 06/09 verificou-se um incremento, tanto em termos de CO como de DQO/SO₄⁻² (Figura 5.17) que refletiu positivamente na performance do reator metanogênico, embora a concentrações de H₂S tenham se mantido na faixa de 60 mg/L (figura 5.16). Após, houve um decréscimo nestes valores, porém a remoção de DQO₁ manteve-se positiva embora também tivesse decrescido. Um fator que não foi analisado é a composição do substrato. Ficou evidenciado que alguns corantes não eram degradados (p.ex. corante vermelho e preto), logo seria uma das causas desta oscilação na remoção da DQO.

Nota-se pelos gráficos em anexo de ácido acético, propiônico e butírico (Figuras A. 14, A. 15 e A. 16) que a concentração de ácido acético voltou aos níveis da 1ª etapa denotando um aumento no seu consumo. Já a concentração de ácido propiônico, após sofrer um aumento na sua concentração, no início da 3ª etapa, também retornou aos níveis da 2ª etapa. O mesmo aconteceu

com o ácido butírico. Este comportamento pode ser creditado a mudança de vazão e CO no reator metanogênico que em um primeiro momento alterou o equilíbrio entre as espécies bacterianas.

De fato, no início da 3ª etapa houve um aumento considerável na relação AV/AT o que demonstra a incapacidade do sistema de suportar em um primeiro momento a mudança de vazão e CO. O fator mais importante parece ser a vazão, pois implicou na lavagem da biomassa do reator a qual passou pela parte do FA e foi incapaz de retornar pelos espaços vazios do filtro, tendo que ser retirada pelo ponto de amostragem número seis (ver Figura 4.2). Esta lavagem de biomassa de característica floclulenta e acizentada pode ter influenciado na diminuição da concentração de S^{2-} e H_2S pois as BRS, que contém estas características, seriam as mais prejudicadas pelo fato de que não possuem a mesma habilidade das BPM de formar grânulos densos ou fixarem-se em um meio suporte.

O pH nesta fase foi essencialmente ácido e a faixa de pH na entrada do reator metanogênico situou-se entre 6,5-7,0. Isto, mais a entrada de biomassa acidogênica originada da lavagem desta no reator acidogênico podem ter provocado um desequilíbrio entre as espécies no reator metanogênico provocando assim um aumento nas razões AV/AT e AI/AP. Realmente, a partir do dia 9/08 houve um aumento na média de ácidos voláteis na saída do reator metanogênico. As oscilações nestas concentrações acompanharam as oscilações de CO, indicando então uma sobrecarga de DQO no reator metanogênico que foi suportada pelas bactérias hidrolíticas e acidogênicas mas a produção destas não o era pelas bactérias que oxidavam ácido graxos. A fermentação não é inibida em pH abaixo de 7,0 (altas pressões parciais de H_2), porém a oxidação anaeróbia o é. Com isso pode-se concluir que este acúmulo de ácidos são de longa cadeia carbonada (óleos sulfitados e sulfatados acidificados) cuja degradação foi inibida devido a alta pressão parcial de H_2 influenciando então as razões AV/AT e AI/AP.

A percentagem de remoção de DQO_f média na 3ª etapa, no reator metanogênico, foi de 36,60%. Este aumento considerável em relação a 2ª etapa, foi significativo, pois aliado a diminuição da razão AV/AT, representou um aumento da metanogênese sobre a acidogênese. Observa-se, pela figura 5.18, que no início da 3ª etapa houve um decréscimo na performance do reator metanogênico que pode ser creditado a diminuição do tempo de retenção hidráulico de 14,67h para 11h e a diminuição da razão DQO/SO_4^{-2} para valores menores que 2. Isto propiciou uma acidificação maior e conseqüentemente, um aumento na razão AV/AT

Após esta fase inicial, a % remoção DQO_f situou-se na faixa de 40 a 60% e o consumo de DQO_f foi fortemente influenciado pela CO e razão DQO/SO_4^{-2} , o que é de esperar. A razão DQO/SO_4^{-2} média foi de 2,97, praticamente o valor mínimo proposto por Anderson *et al.*, 1992

para que a metanogênese acontecesse de uma forma majoritária em reatores com altas concentrações de SO_4^{2-} .

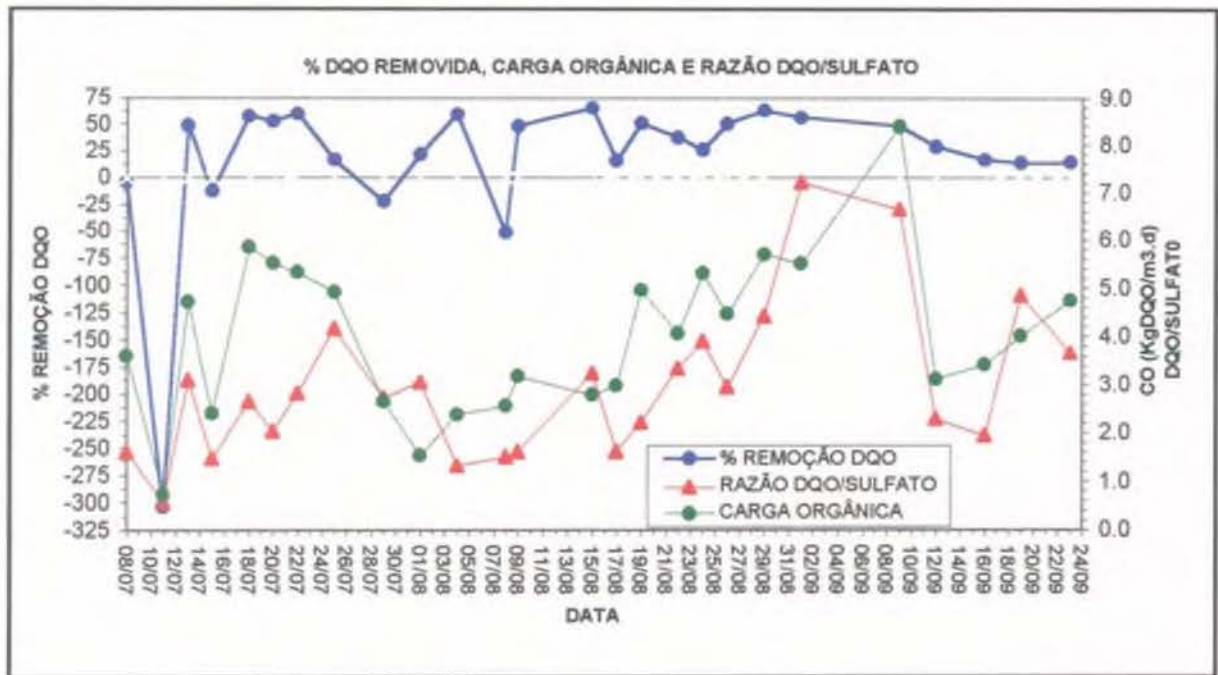


Figura 5.17. Gráfico da % Rem. DQO, CO e Razão DQO/SO₄²⁻. Reator Metanogênico - 3ª Etapa

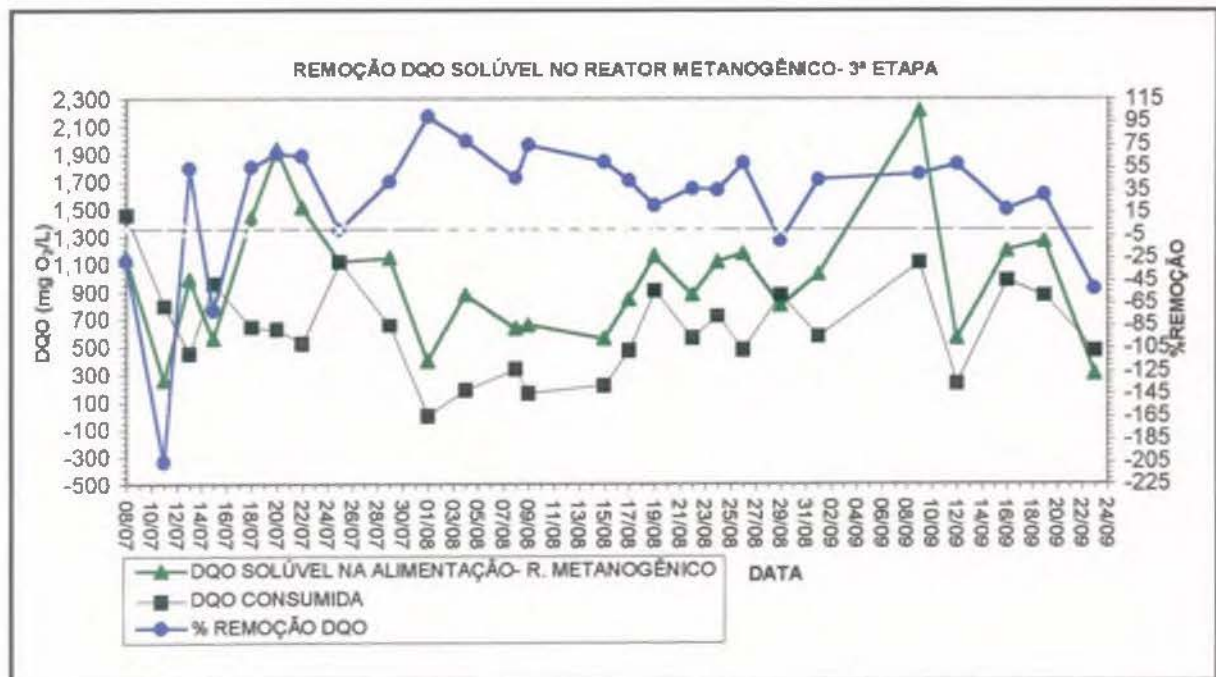


Figura 5.18. Gráfico mostrando remoção de DQO_f no Reator Metanogênico - 3ª Etapa

De uma maneira geral, a estação piloto mostrou uma eficiência razoável (em termos de percentagem de remoção de DQO) para este tipo de efluente de curtume, não apresentando diferenças significativas a um nível de significância de 5% para os três tempos de detenção hidráulico estudados. Estes resultados revestem-se de importância pela resposta da estação piloto às mudanças nas características do efluente e ao choque de pH (3,11) e cromo (340,22 mg/L) sofrido, pela estação piloto.

5.7. Produção de Gás

A produção de gás, embora sendo um parâmetro de controle importante, somente começou a ser monitorada no final da 2ª etapa devido a problemas na aquisição de instrumentos de medição. No reator acidogênico não houve qualquer controle sobre a produção de gás. Restou, assim, pouca informação sobre a produção e composição dos gases gerados nas diferentes etapas do experimento. Informações de caráter meramente informativo foram obtidas, tais como:

- 1- Na primeira etapa houve uma produção razoável de gás e
- 2- Após o choque de pH e cromo cessou qualquer produção de gás, recuperando-se ao longo do tempo.

Porém a produção de gás, no reator metanogênico, foi observada inclusive quando o reator apresentou eficiências negativas (excetuando-se o período imediatamente após o choque de pH e cromo) na remoção de DQO. Isto corrobora a afirmativa de que embora não tenha sido detectada atividade metanogênica acetoclástica, na biomassa suspensa, a metanogênese ocorreu mesmo em períodos críticos. Então, a produção de gás possivelmente foi ocasionada pela biomassa fixada no meio suporte e/ou pela ação das BPM hidrogenotróficas.

Para o cálculo da produtividade de gás estabeleceu-se os seguintes pressupostos:

- 1º- A existência de somente CH₄ e CO₂ no gás produzido. As quantidades de H₂S, H₂ e outros gases foram desprezíveis;
- 2º- A composição do gás foi de 66% de CH₄ e 33% de CO₂ e
- 3º- 1g de DQO produz 0,35L de CH₄ ou 0,53L de gás (CH₄ + CO₂).

A produtividade foi calculada como segue:

$$\text{Produtividade} = (Q_g \times 1.000) / (Q \times \text{DQO}_{\text{rem}})$$

onde:

Q_g = Vazão de gás (L/h);

Q = Vazão do efluente (L/h);

DQO_{rem} = DQO removida (mg/L).

Os resultados estão tabelados abaixo.

TABELA 5.15. DADOS MÉDIOS SOBRE PRODUÇÃO DE GÁS

	Q_g (L/h)	DQO_{rem} (mg/L)	Q (L/h)	Produt. $\frac{mL_{gás}}{mgDQO}$	$SO_4^{-2}red$ (mg/L)	DQO_{rem} p/ red. SO_4^{-2}	% DQO_{rem} p/ red. SO_4^{-2}	% DQO_{rem} p/ prod. gás
2ª etapa	0,278	642,3	30	0,014	301,26	201,84	31,40	2,72
3ª etapa	0,340	631,9	40	0,013	326,90	219,02	34,66	2,54

Analisando a tabela 5.15 observa-se que a percentagem de DQO removida utilizada para produção de gás foi muito pequena. Por outro lado a percentagem de DQO utilizada na redução de SO_4^{-2} não ultrapassou 35%. Com isso houve uma diferença que pode ser explicada pelo:

- 1- Aprisionamento de sólidos no interior do reator metanogênico sem serem degradados;
- 2- Armazenamento da biomassa no compartimento do separador gás-sólido-líquido aprisionando parte do gás produzido.

O segundo motivo teria duas conseqüências:

- 1ª- A perda do gás aprisionado não pôde ser contabilizada, tornando difícil a avaliação correta da quantidade de DQO removida para produção de gás e dificultando a sedimentação desta biomassa;
- 2ª- A perda desta biomassa foi detectada em análises de DQO, o que diminuiu a performance do reator metanogênico

6. CONCLUSÕES

No decorrer deste experimento foram verificadas diversas respostas do processo anaeróbio em escala piloto, tratando um efluente de curtume. Isso tornou possível avaliar a aplicação deste processo, em duas fases. Os resultados das análises efetuadas durante o experimento, embasaram a discussão que propiciaram as seguintes conclusões:

- A redução de SO_4^{-2} no reator acidogênico foi mais elevada, em termos percentuais, quando o sistema operou com reciclo e TRH de 14 horas. A redução de SO_4^{-2} foi de 60,38% na 1ª etapa, 41,23% na 2ª etapa e 21,64% na 3ª etapa;
- Não houve diferença significativa em termos de quantidade absoluta de SO_4^{-2} reduzido (432,70 mg/L na 1ª etapa e 429,87 mg/L na 2ª etapa) quando comparada a 1ª com a 2ª etapa do experimento. Na 2ª etapa o reciclo foi retirado e o TRH diminuiu de 14 horas para 9,33 horas. Na 3ª etapa com TRH de 7 horas o consumo de SO_4^{-2} foi reduzido em mais de 50%, quando comparado com a 1ª e 2ª etapa;
- A quantidade de SO_4^{-2} reduzido por mgSSV foi idêntica nas duas primeiras etapas, apresentando um valor de 0,179 mg SO_4^{-2} /mg SSV. Na 3ª etapa houve uma diminuição de 29% na redução de SO_4^{-2} por mg SSV passando para 0,127 mg SO_4^{-2} /mgSSV. Baseado nos resultados observados, pode-se afirmar que o TRH mínimo a ser adotado na fase acidogênica deve ser da ordem de 9 horas ou superior (para redução de SO_4^{-2}) para reatores de mistura completa sem recirculação da biomassa;
- No reator metanogênico não houve influência negativa da mudança de TRH na redução de SO_4^{-2} ;
- A fase acidogênica diminuiu os possíveis efeitos inibitórios dos tanantes e corantes, no reator metanogênico, pela sua degradação e retirada pelo sedimentador destes compostos adsorvidos na biomassa;
- Foi observada uma boa remoção percentual de cromo na fase acidogênica, na 2ª e 3ª etapas. Provavelmente, este comportamento foi devido ao menor tempo de contato entre a biomassa e o cromo. Este tempo de contato menor ocorreu pelo funcionamento do reator acidogênico, na 2ª

e 3ª etapas sem a utilização do reciclo. Na 3ª etapa ocorreu a maior remoção (58,09%) embora não tenha havido diferença significativa em relação a 2ª etapa (44,25%);

- A fase acidogênica obteve uma boa remoção de Cr (acima da média) quando a concentração deste era elevada na alimentação do reator acidogênico (ingresso de lixívia). A remoção de Cr diminuiu quando o pH tornou-se fortemente ácido (pH 3,11) solubilizando o Cr;

- Devido a baixa correlação entre SSV e concentração de Cr na saída do reator metanogênico e a pequena afinidade do Cr com a biomassa anaeróbia em pH 7,0, concluiu-se que a maior parte do Cr na saída deste reator ocorreu na forma insolubilizada porém não biofixadas;

- Um grande volume de biomassa ficava retida no sedimentador do reator metanogênico (topo do FA) e era impossibilitada de retornar para os vazios do FA e UASB, comprometendo a qualidade do efluente final. Neste aspecto, o reator híbrido mostrou-se deficiente pois esta biomassa foi, com o tempo, arrastada para fora do reator;

- A biomassa do reator metanogênico passou de granular para floculenta, em sua maior parte, provavelmente devido a mudança de substrato e choques de cargas tóxicas tais como corantes e tanantes;

- O sedimentador apresentou boa eficiência na remoção de SSV em relação a saída do reator acidogênico. A menor eficiência (50,52%) foi na 3ª etapa e a maior na 1ª etapa (71,25%) para taxas de aplicação superficial respectivamente de $0,25\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ e $0,125\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$;

- A concentração média de SSV no reator acidogênico manteve-se praticamente a mesma nas duas primeiras etapas. Já, na 3ª etapa a concentração média de SSV caiu drasticamente, provavelmente devido ao menor TRH (7 horas) que não propiciava um tempo de reprodução celular adequado;

- A utilização do reciclo parece ter sido decisiva na hidrólise e acidificação. A concentração de DQO_{hid} por mg SSV, na 1ª etapa, foi 0,216. No 2ª etapa, houve uma queda desta relação para 0,13mg DQO_{hid} /mg SSV devido a mudança nas características do substrato. Já para remoção do cromo o reciclo possibilitou um acúmulo do cromo na biomassa, reduzindo assim a eficiência de remoção deste metal;

- A análise da 2ª etapa foi comprometida devido ao choque de pH e Cr. A DQO hidrolisada na 3ª etapa foi 64,58% menor do que a quantidade de DQO hidrolisada na 1ª etapa. Tanto na 1ª como na 2ª etapa a característica do substrato foi decisivo na hidrólise;
- A concentração de ácido acético na saída do reator acidogênico também aumentou da 1ª para a 2ª e 3ª etapa de 106,50 mg/L para 133,13 mg/L e 134,61 mg/L, respectivamente. As concentrações de ácido propiônico também aumentaram, o que pode evidenciar um aumento na pressão parcial de H₂ ou inibição da associação sintrófica;
- A variabilidade da composição do efluente do curtume influenciou na performance do reator metanogênico, como é exemplificado em todas as etapas, principalmente nos dois períodos da 1ª etapa;
- A porcentagem de DQO consumida para reduzir SO₄⁻², no reator metanogênico aumentou da 1ª para a 2ª etapa acusando uma predominância das BRS sobre as BPM na competição pelo substrato. Isto ocorreu devido a baixa C.O. e DQO/SO₄⁻² no 2º período da 1ª etapa e pelo choque acidental de pH e Cr na 2ª etapa. Após este choque o processo foi amplamente dominado pelas BRS. Houve uma queda na DQO consumida para reduzir SO₄⁻² na 3ª etapa devido ao reestabelecimento das espécies de BPM;
- O choque de pH e Cr afetou a estabilidade do reator metanogênico. A relação AV/AT não voltou aos níveis da 1ª etapa. Na faixa de valores operacionais deste estudo observou-se que a estabilidade pode estar associada mais com a composição do substrato do que com a C.O. e DQO/SO₄⁻²;
- A eficiência do reator metanogênico caiu drasticamente após o choque de pH e Cr (41,23% para 16,59%), recuperando-se na 3ª etapa (33,53%), o que demonstra a importância de um rígido controle do processo industrial;
- Não houve diferença significativa entre as três etapas na eficiência total da estação piloto, em termos de remoção de DQO_i, como apresentado na análise estatística em anexo. A porcentagem de remoção de DQO_i foi de 51,97%, 49,66% e 39,97% para a 1ª, 2ª e 3ª etapa, respectivamente. Isto demonstra que a 1ª fase serviu também para remover DQO, compensando os danos causados no reator metanogênico na 2ª etapa. A DQO_i na 1ª fase pode ter sido retirada pelo sedimentador devido a remoção de SSV, adsorção de tanantes e corantes no SSV e pela redução de sulfato.

- As BPM acetoclásticas na biomassa suspensa foram inibidas, já que os testes de atividade metanogênica tiveram resultados nulos, embora o reator metanogênico tivesse sido inoculado com um lodo de boa atividade metanogênica (16,2ml gás/g SSV.h nas CNTP).

- Testes de atividade metanogênica com ácido propiônico e ácido butírico obtiveram resultados nulos o que pode evidenciar uma alta pressão de H_2 ou inibição da associação sintrófica com as BPM.

O processo anaeróbio em duas fases (acidogênica e metanogênica) mostrou um rendimento satisfatório. Os resultados apresentados demonstraram importância deste tipo de processo.

A fase acidogênica permitiu uma remoção de cromo, redução de SO_4^{-2} , degradação parcial (hidrólise e acidificação) e retirada, pelo sedimentador, de compostos orgânicos complexos como taninos e corantes. Isto diminuiu o impacto destes íons e compostos sobre a fase metanogênica. O reator metanogênico, apesar da grande variação na característica do efluente, mostrou uma boa recuperação frente ao choque de pH e cromo. Em relação as altas concentrações de S^{-2} , houve uma aclimação da biomassa no reator metanogênico. Este comportamento indica que a redução de SO_4^{-2} , na fase acidogênica, não trouxe prejuízos a performance do reator metanogênico devido a geração de S^{-2} .

De um modo geral, este experimento demonstrou a viabilidade de empregar processos anaeróbios no tratamento de efluentes de curtume, como substituto da operação de sedimentação, o que geraria um volume menor de lodo para posterior tratamento e disposição.

7. RECOMENDAÇÕES

- Estudar o efeito do reciclo do gás gerado, retirando por arraste o S^{-2} produzido no reator. Isto poderia contribuir para o controle da inibição ocasionada por S^{-2} , HS^{-} e H_2S sobre as BPM, aumentando a eficiência do processo.
- Estudar diversas formas e taxas de aplicação para separadores gás-sólido-líquido para melhorar a remoção dos sólidos que saem do reator metanogênico e aumentar a qualidade do efluente final.
- Testar nova relação entre FA e UASB no reator híbrido. Como as BPM acetoclásticas foram inibidas na biomassa suspensa, um aumento do FA aumentaria o número destas, fixadas no meio suporte.
- Estudar a performance do filtro anaeróbio para o tratamento de efluente de curtume, visto que este tipo de reator pode suportar melhor as cargas tóxicas.
- Reciclo de parte do efluente do reator metanogênico para o seu ponto de alimentação com o intuito de aumentar a eficiência e estabilidade deste reator.
- A utilização de controle de pH adequado na 1ª fase, para evitar que as variações bruscas de pH na entrada da estação piloto interfira na eficiência do processo acidogênico e metanogênico.
- Estudo de técnicas para diminuir a concentração de S^{-2} no efluente do sistema, como precipitação ou oxidação química e oxidação biológica visando mitigar os efeitos tóxicos para um tratamento posterior ou para o meio ambiente.
- Desenvolver estudos sobre o comportamento de reatores anaeróbios tratando os efluentes de ribeira em separado dos de recurtimento e acabamento.
- Estudar os efeitos dos efluentes de recurtimento e acabamento sobre a performance do processo anaeróbio avaliando, inclusive, diversos tipos de reatores e processos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 ALEXIOU, I.E., ANDERSON, G.K. 1994. Pre-acidification: concepts, guidelines and parameters for application. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. Cape Town: RSA Litho. p. 668-677.
- 2 ALEXIOU, I.E., ANDERSON, G.K., EVISON, L.M. 1994. Design of pre-acidification reactors for the anaerobic treatment of industrial wastewater. Wat. Sci. Tech. Oxford, V.29, n. 9, p. 199-204.
- 3 ALMEIDA. M.P., DÍAZ, A.A., *et al.* 1992. Influência de la temperatura y el pH de alimentación en el trabajo anaerobico del efluente de destileria. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 23., 1992, Habana. Materias. Habana: AIDIS V.1, t.3, p. 451-455.
- 4 ALOY, M., FOLACHIER, A., VULLIERMET, B. [197_] Tannerie et Pollution. Lyon: Centre Technique du Cuir. 301p.
- 5 ANDERSON, G.K., DONNELLY, T., SANDERSON, J.A. *et al.* 1986. Fate of COD in an anaerobic system treating high sulphate bearing wastewater. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIVE BIOLOGICAL TREATMENT OF TOXIC WASTEWATER, 1986, Arlington, 25 p.
- 6 BAILEY, D.G., TUNICK, M.H., FRIEDMAN, A.A., *et al.* 1984. Anaerobic treatment of tannery wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38., 1983, Purdue University. Proceedings. Stoneham: Butterworth. p. 673-682.
- 7 BARNES, D. FITZGERALD, P.A. 1987. Anaerobic wastewater treatment processes. In: FOSTER, C.F., WASE, D.A.J. ed. Environmental biotechnology. Ellis Horwood Limit. p. 57-113.
- 8 BARTH, E.F., ETTINGER, M.B., SALOTTO, B.V., *et al.* 1965. Summary report on the effects of heavy metals on the biological treatment processes. Journal Water Pollution Control Federation. Washington, V.37, p. 86-96.

- 9 BAUMANN, P.G., HUIBREGTSE, G.L. 1982. Evaluation and comparison of digesters gas mixing systems. Journal Water Pollution Control Federation. Washington, V.54, n. 8, p. 1194 -1206.
- 10 BEER, D.D., HUISMAN, J.W., *et al.* 1992. The Effect of pH profiles in methanogenic aggregates on the kinetics of acetate conversion. Water Research, Oxford, V. 26, n. 10, p. 1329-1336.
- 11 BOHNENBERGER, J.C. 1980 A problemática dos curtumes gaúchos, face à preservação dos recursos hídricos. Porto Alegre: UFRGS - Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. 145 f. Dissertação (Mestrado).
- 12 BRAILE, P.M. 1979. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB. 764p.
- 13 BRUMMELER, E.T., POL, L.W., DOLFING, J., *et al.* 1985. Methanogenesis in an upflow anaerobic sludge blanket reactor at pH 6 on an acetate-propionate mixture. Applied and Environmental Microbiology, Washington, V. 49, n.6, p. 1472-1477.
- 14 BRYANT, M.P. 1979 Microbial methane production: theoretical aspects. Journal of Animal Science, Champaign, V. 48, n. 1, p. 193-201.
- 15 BUISMAN, C. J., LETTINGA, G., PAASSCHENS, C. W. M., HABETS, L. H. A. 1991. Biotechnological sulphide removal from effluents. Water Science and Tecnology, Oxford, V.24, n. 3/4, p. 347-356.
- 16 CAMPOS, C.M. 1992. Biological characteristics of the granules by the liquid upflow velocity and the substrate concentration. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 23., 1992, Habana. Materias, Habana: AIDIS. V.3, p. 350-374.
- 17 CAMPOS, J.R., FORESTI, E., CAMACHO, R.D.P. 1986. Wastewater anaerobic treatment of food processing industries: two study cases. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. Papers. São Paulo: CETESB. Não paginado
- 18 CHEDA, P. V., MANDLEKAR, U. V., HANDA, B. K., KHANA, P. 1985. Joint wastewater management for a cluster of tanneries at Kanpur. In: INDUSTRIAL

WASTE CONFERENCE, 39., Purdue University. Proceedings Stoneham: Butterworth. Science. p.151-162.

- 19 CHERNICHARO, C.A., AROEIRA, R.M. 1994 Metodologia para avaliação da alcalinidade em processos anaeróbios. Bio, Rio de Janeiro, p. 31-36.
- 20 CHIANG, C.F., DAGUE, R.R. 1992. Effects of reactor configuration and biomass activity on the performance of upflow static media anaerobic reactors. Water Environment Research, Alexandria, V. 64, n. 2, p. 141-149.
- 21 CHUNG, Y.C., CHOI, Y.S. 1993. Microbial activity and performance of an anaerobic reactor combining a filter and a sludge bed. Water Science and Technology, Oxford, V.27, n.1, p. 187-194.
- 22 CILLIE, G.G., HENZEN, M.R., STANDER, G.J. *et al.* 1969. Anaerobic digestion-IV: The application of the process in waste purification. Water Research, Oxford, V.3, p. 623-643.
- 23 CLANCY, P.B., VENKATARAMAN, N., LYND, L.R. 1992. Biochemical inhibition of sulfate reduction in batch and continuous anaerobic digesters. Water Science and Technology, Oxford, V.25, n. 7, p. 51-60.
- 24 COLLERAN, E., FINNEGAN, S., O'KEEFFE, R.B. 1994. Anaerobic digestion of high sulphate-containing wastewater from the industrial production of citric acid. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., Cape Town. Cape Town: RSA Litho. p. 160-169.
- 25 CROWTHER, R.F., HARKNESS, N. 1975. Anaerobic bacteria. In: CURDS, C.R., HAWKES, H.A., ed. Ecological aspects of used-water treatment. London: Academic Press. V.1, p. 65-91.
- 26 DALTRO FILHO, J. 1992. A Tecnologia da digestão anaeróbia para o tratamento de despejos líquidos. REVISTA DAE, São Paulo, n. 163, p.1-4.
- 27 DI BERNARDO, L., CAMACHO, R.D., *et al.* 1991. Emprego de reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo para tratamento de despejos líquidos provenientes de laticínios. REVISTA DAE, São Paulo, n. 161, p.19-24.

- 28 EASTMAN, J.A., FERGUSON, J.F. 1981. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, V.53, n.3, p. 352-365.
- 29 ECKENFELDER, W.W., FORD, D.L. 1970. Water pollution control: experimental procedures for process design. Austin: Jenkins. 269 p.
- 30 EHLINGER, F., GUELER, I., *et al.* 1992. Treatment of lees vinasses of red wine by methanogenic fermentation in presence of tannins and sulphides. Water Science and Technology, Oxford, V.25, n. 7, p. 275-284.
- 31 FANG, H.H.P, CHUI, H.K. 1993. Maximum COD loading capacity in UASB reactors at 37°C. Journal of Environmental Engineering, New York, V.119, n.1, p.103-119.
- 32 FERREIRA, A. 1990. Técnicas de tratamento por processo anaeróbio. Revista do Couro. Estância Velha, n.4, p.26-29.
- 33 FIELD, J. A., LETTINGA, G. 1987. The Methanogenic toxicity and anaerobic degradability of a hidrolizable tannin. Water Research, Oxford, V. 21, n. 3, p. 367-374.
- 34 FONGASTIKUL, P., MAVINIC, D.S., LO, K.V. 1994. A Two-phased anaerobic digestion process: concept, process failure and maximum system loading rate. Water Environment Research, Alexandria, V. 66, n.3, p. 243-254.
- 35 FROSTELL, B. 1981. Anaerobic treatment in a sludge bed system compared with a filter system. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, V. 53, n. 2, p. 216-222.
- 36 GHOSH, S., OMBREGT, J.P., PIPYN, P. 1985. Methane production rom industrial wastes by two-phase anaerobic digestion. Water Research, Oxford, V. 19, n.9, p. 1.083-1.088.
- 37 GHOSH, SAM. 1991. Pilot-scale demonstration of two-phase anaerobic digestion of activated sludge. Water Science and Technology, Oxford, V. 23, p. 1179-1188.
- 38 GHOSH, S., BUOY, K., DRESSEL, L., *et al.* 1995. Pilot and full-scale two-phase anaerobic digestion of municipal sludge. Water Environment Research, Alexandria, V. 67, n. 2, p. 206-214.

- 39 GÖNENÇ, I.E., ORHON, D., BAYKAL, B.B. 1991. Application of biofilm kinetics to anaerobic fixed bed reactors. Water Science and Technology, Oxford V. 23, p. 1319-1326.
- 40 GOULD, M.S., GENETELLI, E.J., 1977. Heavy metals distribution in anaerobically digested sludges. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 30., 1975, Purdue University. Proceedings. Ann Arbor: Ann Arbor Science. p 689-699.
- 41 GRADY, C.P.L., LIM, H.C. 1980. Biological wastewater treatment. New York: Marcel Dekker. 963p.
- 42 GUJER, W., ZEHNDER, A.J.B. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. Water Science and Technology, Oxford, V. 15, p. 127-167.
- 43 HALL, E.R. 1992. Anaerobic treatment of wastewaters in suspended growth and fixed film processes. In: MALINA, J.F., POHLAND, F.G. ed. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. Lancaster: Technomic. p. 41-118.
- 44 HANAKI, K., MATSUO, T., *et al.* 1987. Evaluation of effectiveness of two-phase anaerobic digestion process degrading complex substrate. Water Science and Technology, V. 19, p. 311-322.
- 45 HARADA, H., UEMURA, S., MOMONOI, K. 1994. Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. Water Research, Oxford, V. 28, n. 2, p. 355-367.
- 46 HATTINGH, W.H. *et al.* 1967. Biological changes during the adaptation of an anaerobic digester to a synthetic substrate. Water Research, Oxford, V. 1, p. 255-277.
- 47 HAYES, T D., THEIS, T L., 1978. The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, V.50, p. 61-72.
- 48 HENZE, M., HARREMOËS, P. 1983. Anaerobic treatment of wastewaters in fixed film reactors - a literature review. Water Science and Technology, Oxford, V. 15, p. 1-101.

- 49 HILTON, B.L., OLESZKIEWICZ, J.A. 1987a. A comparison of anaerobic reactors operating with and without the addition of sulfates. Water Pollution Research Journal Canada, V.22, n. 3, p. 444-452.
- 50 HILTON, B.L., OLESZKIEWICZ, J.A. 1987b. Anaerobic treatment of high strength, high sulfate wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 41., 1986, Purdue University. Proceedings. Chelsea: Lewis. p. 156-166.
- 51 HILTON, B.L., OLESZKIEWICZ, J.A. 1988. Toxicity of sulfides to the anaerobic treatment process In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 42., 1987, Purdue University. Proceedings. Chelsea: Lewis. p. 739-747.
- 52 HOINACKI, E. 1989. Peles e couros: origens, defeitos. 2ª ed Porto Alegre: SENAI.
- 53 HOWGRAVE-GRAHAM, A.R., ISHERWOOD, H.A., WALIS, F.M. 1994. Evaluation of upflow anaerobic digester purifying industrial wastewaters high in organic matter. Water Science and Technology, Oxford, V. 29, n. 9, p. 225-229.
- 54 JACKSON-MOSS, C.A., DUNCAN, J.R., 1988. The effect of trivalent chromium on anaerobic digestion. Journal of the American Leather Chemist Association, Easton, V. 83, p. 389-395.
- 55 JACKSON-MOSS, C.A., DUNCAN, J.R., 1989. The effects of sodium chloride on anaerobic digestion. Journal of the American Leather Chemist Association, Easton, V. 84, p. 266-271.
- 56 JACKSON-MOSS, C.A., DUNCAN, J.R. 1990. Anaerobic digestion at high sulfate concentrations. Journal of the American Leather Chemist Association, Easton, V.85, p. 376-382.
- 57 JERIS, J.S., McCARTY, P.L. 1965. The biochemistry of methane fermentation using C¹⁴ tracers. Water Pollution Control Federation, Washington, V. 37, n. 2, p. 178-192
- 58 JEWELL, W.J. 1982. Anaerobic attached film expanded bed fundamentals. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FIXED-FILM BIOLOGICAL PROCESSES, 1., 1982, Kings Island. Proceedings. p. 17-42.

- 59 KARHADKAR, P.P. *et al.* 1987. Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis. Water Research, Oxford, V. 21, n. 9, p. 1.061-1.066.
- 60 KENNEDY, K.J. GUIOTT, S.R. 1986. Anaerobic upflow bed-filter: development and application. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. Papers. São Paulo: CETESB. Não paginado
- 61 KENNEDY, K.J., VAN DEN BERG. L. 1982. Stability and performance of anaerobic fixed film reactors during hydraulic overloading at 10-35°C. Water Research, Oxford, V. 16, p. 1391-1398.
- 62 KHURSHEED, A., SIDDIQI, R.H. 1991. Treatment of tannery wastewater by upflow anaerobic sludge blanket reactor. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 45., 1990, Purdue University. Proceedings. Chelsea: Lewis. p. 403-408.
- 63 KOSTER, I.W., RINZEMA, A., *et al.* 1986. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. Water Research, Oxford, V. 20, n.12, p. 1561-1567.
- 64 KOTZÉ, J.P., THIEL, P.G. *et al.* 1969. Anaerobic digestion II. The characterization and control of anaerobic digestion. Water Research, Oxford, V. 3, p. 459-494.
- 65 KOUZELI-KATSIRI, A., KARTSONAS, N. 1986. Inhibition of anaerobic digestion by heavy metals. In: BRUCE, A.M., *et al.* Anaerobic digestion of sewage sludge and organic agricultural wastes. London: Elsevier Science, p. 104 -119.
- 66 KUMAR, N. J., KHANNA, P. 1991. Management of tannery effluent through chemical and biological treatment. CONGRESO DE LA IULTCS, 21., Barcelona. T- 3.6, p.597-606.
- 67 LAWRENCE, A.W., McCARTY, P.L. 1965. The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, V. 37, n. 3, p. 393-406.
- 68 LETTINGA, G. 1985. Anaerobic wastewater treatment and its potentials. European Water & Sewage. p. 22-27.

- 69 LETTINGA, G., HULSHOFF, L.W. 1992. UASB process design for various types of wastewaters In: MALINA, J.F., POHLAND, F.G. ed. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. Lancaster: Technomic. p.119-146.
- 70 LETTINGA, G., POL, L. H. 1986. Advanced reactor design, operation and economy. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. Papers. São Paulo: CETESB. Não paginado.
- 71 LETTINGA, G., HOBMA, S.W., *et al.* 1983. Design operation and economy of anaerobic treatment. Water Science and Technology, Oxford, V. 15, p. 177-195.
- 72 LIN, C.Y., NOIKE, T., MATSUMOTO, J. 1987. Temperature characteristics of the methanogenesis process in anaerobic digestion. Water Science and Technology, Oxford, V. 19, p. 299-310.
- 73 MAIA, C. A. M., 1981. Simulação do processo de digestão anaeróbica. Informativo do INT, Rio de Janeiro, V. 14, n. 27, p. 31-38.
- 74 MALINA, J. F. 1992. Anaerobic Sludge Digestion. In: MALINA, J. F., POHLAND, F. G. ed. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. Lancaster: Technomic p. 167-212.
- 75 MARAGNO, A. L. F. C., CAMPOS, J. R. 1992. Treatment of wastewater with a low concentration of organics using an anaerobic fluidized bed reactor. Water Science and Technology, Oxford, V. 25, n. 7, p. 179-191.
- 76 MARTY, B. 1986. Microbiology of anaerobic digestion. In: BRUCE, A.M. *et al.* ed. Anaerobic digestion of sewage sludge and organic agricultural wastes London: Elsevier Science p. 72-87
- 77 MASSEY, M.L., POHLAND, F.G. 1978. Phase separation of anaerobic stabilization biokinetics controls. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, V. 50, p. 2204-2222.
- 78 MATA-ALVAREZ, J., SANS, C., CECCHI, F. 1991. Tratamiento biotecnológico de las aguas residuales procedentes de las industrias del curtición vegetal. In: CONGRESO DE LA IULTCS, 21., 1991, Barcelona. T-3.9, p. 633-641.

- 79 McCARTNEY, D.M., OLESZKIEWICZ, J.A. 1991. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. Water Research, Oxford, V. 25, n. 2, p. 203-209.
- 80 McCARTY, P.L. 1964a. Anaerobic waste treatment fundamentals: part one. Public Works, New York, p. 107-112.
- 81 McCARTY, P.L. 1964b. Anaerobic waste treatment fundamentals: part two. Public Works, New York, p. 123-126.
- 82 McCARTY, P.L. 1964c. Anaerobic waste treatment fundamentals: part three. Public Works, New York, p. 91-94.
- 83 McCARTY, P.L. 1964d. Anaerobic waste treatment fundamentals: part four. Public Works, New York, p. 95-99.
- 84 McCINERNEY, M.J. *et al.* 1979. Anaerobic bacterium that degrade fatty acids in syntrophic association with methanogens. Archives of Microbiology, New York, V.122, p. 129-135.
- 85 McCINERNEY, M.J. *et al.* 1981. *Syntrophomonas wolfei* gen. nov. sp. nov., an anaerobic syntrophic, fatty acid-oxidizing bacterium. Applied and Environmental Microbiology, Washington, V. 41, n. 4, p. 1.029-1.039.
- 86 MONTEGGIA, L.O. 1991. The use of specific methanogenic activity for controlling anaerobic reactors. Newcastle: University of Newcastle-upon Tyne 307 f. Tese (Doutorado).
- 87 MOSEY, F. E. 1976. Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion of sludge. Water Pollution Control, Washington. p. 10-20
- 88 MOSEY, F.E. 1975. Anaerobic processes. In: CURDS, C.R., HAWKES, H.A., ed. Ecological aspect of used-water treatment. London: Academic Press. V. 2, p. 219-220.
- 89 MOSEY, F. E., HUGHES, D A. 1975. The toxicity of heavy metals to anaerobic digestion. Water Pollution Control, Washington, p. 19-35.

- 90 MOSEY, F. E., SUANWICK, J. D., HUGHES, D. A. 1971. Factors affecting the availability of heavy metals to inhibit anaerobic digestion. Water Pollution Control, Washington, p. 668- 679.
- 91 NAGASE, M., MATSUO, T. 1982. Interações entre bactérias degradadoras de aminoácidos e bactérias metanogênicas na digestão anaeróbia. Biotechnology and Bioengineering, V.24, p. 2227-2239. Original em inglês.
- 92 NEUFELD, R.D., MACK, J.D., STRACKEY, J.P. 1980. Anaerobic phenol biokinetics. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, V. 52, n. 9, p. 2367-2377.
- 93 NIELSEN, P.H. 1991. Sulfur sources for hydrogen sulfide production in biofilms from sewer systems. Water Science and Technology, Oxford, V. 23, p. 1265-1274.
- 94 NITCHALS, D.R., BENJAMIN, M.M., FERGUSON, J.F. 1985. Combined anaerobic treatment of two waste streams from the sulfite pulping process. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, V. 57, n. 3, p. 253-262.
- 95 NORIEGA, R.N., MATSUO, T., HANAKI, K. [199_]. Effects of sulfide, sulfite and sulfate on methane production. p. 427-430
- 96 NOVAES, R. F.V. 1986. Microbiology of anaerobic digestion. In: INTERNATIONAL SEMINAR ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. Papers. São Paulo: CETESB. Não paginado.
- 97 OLESZKIEWICZ, J.A., HILTON, B.L. 1985. Anaerobic treatment of high-sulfate wastes. Canadian Journal of Civil Engineering, Ottawa, V. 13, p. 423-428.
- 98 OLTHOF, M., KELLY, W.R., OLESZKIEWICZ, J.A., *et al.* 1986. Development of anaerobic treatment process for wastewaters containing high sulfates. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., 1985, Purdue University. Proceedings. Stoneham: Butterworth. p. 871-877.
- 99 O'ROURKE, T. J. 1968. Kinetics of anaerobic waste treatment at reduced temperatures. Stanford: Stanford University. Tese (Doutorado)
- 100 ÖZTÜRK, M. 1993. Degradation of acetate, and butyrate under shock temperature Journal of Environmental Engineering, New York, V. 119, n. 2, p. 321-331.

- 101 PARKIN, G.F., SPEECE, R.E. 1983. Attached versus suspended growth anaerobic reactors: response to toxic substances. Water Science and Technology, Oxford, V. 15, p. 261-289.
- 102 PAULA JR., D.R., FORRESTI, E. 1993. Resposta de um reator UASB ao aumento progressivo na concentração de DQO do afluente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal. Anais. Rio de Janeiro: ABES. V. 2, t. 1, p. 743-759.
- 103 PAVLOSTATHIS, S.G., GIRALDO-GOMEZ, E. 1991. Kinetics of anaerobic treatment. Water Science and Technology, Oxford, V. 24, n. 8, p. 35-59.
- 104 PICHON, G. 1985. Biometanização. In: ENCONTRO SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, 1., 1985, Porto Alegre. p. 190-197.
- 105 POL, L H., LETTINGA, G. 1986. New Technologies for anaerobic wastewater treatment. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. Papers. São Paulo: CETESB. Não paginado.
- 106 POSTGATE, J.R. 1984. The sulphate-reducing bacteria. 2ª Ed. London: Cambridge University, 208p.
- 107 PRETORIUS, W.A. 1969. Anaerobic digestion III. Kinetics of anaerobic fermentation. Water Research, Oxford, V. 3, p. 545-558
- 108 REIS, M.F. 1989 Oxidação de sulfetos por K_2FeO_4 em meio aquoso. Porto Alegre: UFRGS - Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. 71 f. Dssertação (Mestrado).
- 109 RIPLEY, L. E., BOYLE, W. C., CONVERSE, J. C. 1985. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of poultry manure. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., 1985, Purdue University. Proceedings. Stoneham: Butterworth. p.141-149
- 110 ROMLI, M., GREENFIELD, P.F., LEE, P.L. 1994. Effect of recycle on a two-phase high-rate anaerobic wastewater treatment system. Water Research, Oxford, V. 28, n. 2, p. 475-482.

- 111 ROSS, R.D., ELLIS, L.A.M. 1992. Laboratory-scale investigation of foaming in anaerobic digesters. Water Environment Research, Alexandria, V.64, n.2, p.154-162.
- 112 SAYED, S.K., VANDER SPOEL, H., TRUIJEN, G.J.P. 1993. A complete treatment of slaughterhouse wastewater combined with sludge stabilization using two stage high rate UASB process. Water Science and Technology, Oxford, V. 27, n. 9, p. 83-90.
- 113 SIERRA-ALVAREZ, R., FIELD, J.A. 1994. Overview of the anaerobic toxicity caused by organic forest industry wastewater pollutants. Water Science and Technology, Oxford, V. 29, n. 5-6, p. 353-363.
- 114 SOUBES *et al.*, 1994, Toxicity of Cr^{+3} and ammonia to acetoclastic methanogenic activity. In: SEVENTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7, Cape Town. Cape Town: RSA Litho. p. 23-27.
- 115 SOUZA, J.F. 1990. Avaliação de lagoas de estabilização em curtumes: caso de Pelotas/RS. Porto Alegre: UFRGS - Curso de Pós Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. 119 f. Dissertação (Mestrado).
- 116 SOUZA, M. E. 1984a. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. REVISTA DAE, São Paulo, V. 44, n. 137, p.88-94.
- 117 SOUZA, M.E. 1984b. Influência simultânea de elevadas concentrações de metais pesados e cianetos na digestão anaeróbia de lodos de esgotos. REVISTA DAE, São Paulo, V. 44, n. 138, p. 221-233.
- 118 SOUZA, M. E., 1986. Criteria for the utilization, design and operation of UASB reactors. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, Sao Paulo. Papers. São Paulo: CETESB.
- 119 SPEECE, R.E., McCARTY, P. 1962. Nutrient requirements and biological solids accumulation in anaerobic digestion. In: ECKENFELDER, W.W., ed. Advances in water pollution control research. Oxford: Pergamon Press.
- 120 STEPHENSON, R.J., BRANION, R.M.R., PINDER, K.L. 1994. Anaerobic 35°C and 55°C treatment of a BCTMP/TMP effluent: sulphur management strategies. Water Science Technology, Oxford V. 29, n. 5-6, p. 433-445.

- 121 SUTTON, P.M, 1986. Suspended and supported growth anaerobic reactors: pilot to full-scale results. In: AQUATECH'86, Amsterdam. Anaerobic treatment: a grown-up technology. Amsterdam: E.W.P.C.A. p. 259-268.
- 122 TANAKA, S., JAYADEVAN, J. 1994. Control of sulfate reduction by molybdate addition in anaerobic digestion of sulfate-rich wastewater. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. Cape Town: RSA Litho. p. 180-189.
- 123 THAUER, R.K. *et al.* 1977. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. Bacteriological Reviews, Baltimore, V. 41, n. 1, p. 100-180.
- 124 THEIS, T. L., HAYES, T. D. 1980. Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion. In: RUBIN, A. J., ed. Chemistry of wastewater technology, Ann Arbor: Ann Arbor Science. ch. 6, p. 403-419.
- 125 TILCHE, A., VIEIRA, S.M.M. 1991. Discussion report on reactor design of anaerobic filters and sludge bed reactors. Water Science and Technology, Oxford, V. 24, n. 8, p. 193-206.
- 126 TOERIEN, D.F., HATTINGH, W.H.J. 1969. Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. Water Research, Oxford, V. 3, p. 385-416.
- 127 VAN DER MEER, R.R., DE VLETTER, R. 1982. Anaerobic treatment of wastewater: the gas-liquid-solid separator. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, V. 54, n. 11, p. 1482-1491.
- 128 VAN HAANDEL, A.C. 1993. Influência da concentração do material orgânico sobre a alcalinidade e estabilização do pH em digestores anaeróbios. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal. Anais. Rio De Janeiro: ABES. V. 2, t. 1, p. 483-496.
- 129 VAN HAANDEL, A. C., LETTINGA, G. 1994. Tratamento anaeróbios de esgotos: Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande: EPGRAF.
- 130 VAN HAANDEL, A. C., CATUNDA, P. F. C., *et al.* 1993. Influência do tempo de permanência sobre o desempenho de reatore anaeróbicos de fluxo ascendente. In:

- 131 VIEIRA, S. M. M., GARCIA, A. D. 1992 Sewage treatment by UASB reactor. Operations results and recommendations for design and utilization. Water Science and Technology, Oxford, V. 25, n. 7, p.143-157.
- 132 WEILAND, P., ROZZI, A. 1991. The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: discussor's report. Water Science and Technology, Oxford, V. 24, n. 8, p. 257-277.
- 133 WENTZEL, M.C., MOOSBRUGGER, R.E., *et al.* 1994. Tentative guidelines for waste selection, process design, operation and control of upflow anaerobic sludge bed reactors. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. Cape Town: RSA Litho. p. 32-41.
- 134 YANG, G. 1989. Anaerobic digestion of high strength wastewaters containing high levels of sulfate. University Newcastle Upon Tyne. Tese (Doutorado).
- 135 YANG, G., ANDERSON, G.K. 1993. Effects of wastewater composition on stability of UASB. Journal of Environmental Engineering Division. American Society of Civil Engineers, New York, V. 119, n. 5, p. 958-975.
- 136 YOUNG, J.C. 1991. Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters. Water Science and Technology, Oxford. V. 24, n. 8, p. 133-155.
- 137 ZHANG, T.C., NOIKE, T. 1991. Comparison of one-phase and two-phase anaerobic digestion processes in characteristics of substrate degradation and bacterial population levels. Water Science and Technology, Oxford, V. 23, p. 1157-1166.
- 138 ZHANG, T.C., NOIKE, T. 1993. Influence of retention time on reactor performance and bacterial trophic populations in anaerobic digestion processes. Water Research, Oxford, V. 28, n. 1, p. 27-36.
- 139 ZHOU, D., CHEN, Y., MENG, X. 1991. A study of anaerobic treatment for highly concentrated $\text{SO}_4^{-2} + \text{Ca}^{+2}$ - rich organic wastewater and purified water reclamation. Water Science and Technological, Oxford, V. 24, n. 5, p. 123-132.

- 140 ZOETEMEYER, R.J. *et al.* 1982. pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester. Water Research, Oxford, V. 16, p. 303-311.
- 141 ZOETEMEYER, R.J. *et al.* 1982 Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process. Water Research, Oxford, V. 16, p. 313-321.

ANEXOS

TABELA A.5. RESULTADOS DE ANÁLISES NO DESCARTE DE LODO DO SEDIMENTADOR, NA 1ª ETAPA.

DATA	VAZÃO (L/dia)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	S ⁻² (mg/L)	Na T (mg/L)	Na Dis. (mg/L)	Cr Tot. (mg/L)	Cr Dis. (mg/L)
19/jan	14	10.181	6.450						
20/jan	14	9.344	7.620						
21/jan	7	8.780	6.761						
24/jan	7	25.433	19.074	254,03	340				
25/jan	11	20.351	14.797						
26/jan	18	18.459	9.718	139,34	360				
27/jan	14	10.186	7.613						
28/jan	28	8.556	6.247	120,67					
31/jan	7	27.652	21.884	250,13	164				
01/fev	4								
02/fev	8	20.152	15.608	75,95	144				
03/fev	14								
04/fev	11	7.104	5.548	93,29	104				
07/fev	21	15.204	11.564	115,41	110				
08/fev	18								
09/fev	14			110,52	120				
10/fev	18								
11/fev	18			234,22	64				
14/fev	14			279,13	78				
15/fev	11								
16/fev	11			341,44	166				
17/fev	7								
18/fev	11			151,37	88				
21/fev	14			171,08	334				
23/fev	24	16.748	12.894	85,87	348		137,65	4,72	
24/fev	21	10.744	8.465						
25/fev	14	7.899	6.126				94,03	5,84	
28/fev	18	10.894	7.238				82,31	3,47	
02/mar	7	7.230	5.743				41,48	2,20	
03/mar	14								
04/mar	11	6.550	4.847				94,07	6,89	
07/mar	14	14.720	11.334				136,07	8,22	
08/mar	11								
09/mar	18	8.650	6.490				101,11	7,33	
10/mar	14								
11/mar	14	4.208	3.224				88,94	4,15	
14/mar	7	15.898	11.764	585,97			130,41	7,95	
15/mar	14								
16/mar	7	7.214	5.121		204		57,65	2,88	
17/mar	4								
18/mar	28	10.040	7.698	298,75	350		112,49	6,23	
21/mar	18	4.602	3.536		192		39,31	0,16	
22/mar	11			405,73					
23/mar	25	12.510	9.314	147,37	94		126,91	7,08	
24/mar	18								
25/mar	28	6.581	4.787	208,74	216		92,88	5,78	
28/mar	16	9.238	6.866	199,04					
MÉDIA	14,04	11.968,86	8.868,96	213,40	193,11		95,38	5,21	
D. PADRÃO	6,08	6.028,69	4.564,84	125,93	106,69		32,44	2,38	

TABELA A.6. RESULTADOS DE ANÁLISES DA ALIMENTAÇÃO DA ESTAÇÃO PILOTO, NA 2ª ETAPA.

DATA	pH	T (°C)	Alc. Tot. (mg/L)	Alc. Liv. (mg/L)	Ac. Vol. (mg/L)	DQO Tot. (mg/L)	DQO Sol. (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	Na ⁺ Tot. (mg/L)	Na ⁺ Dis. (mg/L)	Cr Tot. (mg/L)	Cr Dis. (mg/L)	Ac. Acét. (mg/L)	Ac. Prop. (mg/L)	Ac. But. (mg/L)
30/mar	5,66	30,0	110	0	285,0	3.360	1.200	952	772	600,23	0	2.982,64	2.747,63	18,81	10,08			
01/abr	5,90	32,0	140	30	300,0	2.520	600	643	350	912,05	0	2.451,12	2.214,52	19,08	11,13			
04/abr	7,30	32,5	270	180	40,0	2.720	720	696	480	1.320,38	8	1.388,91	1.104,00	24,35	3,83	1,00	1,05	0,22
05/abr	7,10	35,9	290	140	120,0													
06/abr	6,64	28,0	310	140	292,5	3.680	480	1.348	1.248	598,76	0	3.095,48	2.728,77	26,42	3,92	91,20	20,76	8,45
08/abr	6,80	33,7	290	150	155,0	5.680	1.120	3.612	2.632	1.078,87	0	2.906,30	2.807,12	33,08	2,11			
11/abr	7,27	31,0	560	360	75,0	3.440	1.600	3.904	2.788	836,65	32	3.048,64	2.824,70	29,15	1,18			
13/abr	7,00	35,8	180	50	382,5	3.480	1.440	6.276	4.482	1.485,79	22	3.443,55	3.356,53	205,09	6,89	3,51	1,03	0,92
15/abr	5,75	38,0	150	10	487,5	2.160	520	1.508	960	1.415,79	10	3.284,17	3.142,55	172,79	38,49	60,20	15,31	1,72
18/abr	3,11	33,8	0	0	1.747,5	4.480	1.865	1.966	1.708	2.588,60	2	2.070,27	1.999,56	340,11	331,00			
20/abr	7,50	35,4	230	70	540,0	2.530	2.488	832	552	983,83	36	2.647,97	1.700,00	14,90	8,29	17,40	3,43	0,30
22/abr	5,32	35,0	100	0	450,0	3.600	480	1.136	952	559,93	0	630,00	251,71	30,01	4,82			
25/abr	6,20	32,0	250	100	180,0	2.480	640			824,73	0	1.257,86	1.214,44	37,39	5,57			
02/mai	7,08	38,0	150	100	35,0	540	40	452	440	1.141,43	182	2.418,44	2.238,18	31,83	1,18			
04/mai	6,57	36,5	220	120	160,0	8.990	4.380	7.796	5.640	1.013,40	34	3.292,67	2.724,58	79,43	0,90	17,88	13,75	0,55
06/mai	6,71	30,0	270	110	140,0	1.544	450			689,36	0	1.801,36	1.703,52	35,38	2,20			
10/mai	7,30	34,0	470	330	50,0	2.000	53			946,07	4	2.259,14	2.039,02	24,37	0,95			
11/mai	7,00	34,6	210	70	322,5													
12/mai	6,86	38,0	260	120	337,5	972	460					1.742,25	1.641,84	24,84	1,94	N.D	13,84	1,24
16/mai	7,00	38,0	530	290	285,0	2.140	310			841,20	0	2.637,29	2.287,96	31,51	2,93			
18/mai	6,95	32,9	720	350	517,5	4.416	1.132			1.065,33	0	2.259,59	2.201,04	64,31	3,23	219,51	23,61	14,14
20/mai	7,00	33,5	410	200	300,0	2.432	322			1.606,17	0	2.053,41	1.981,76	30,33	2,30	136,05	28,96	10,57
23/mai	7,10	38,0	320	220	45,0	1.600	720			327,55	0	1.871,10	1.544,00	25,19	1,27			
25/mai	6,92	33,0	240	150	120,0	1.428	240			1.005,90	0	2.664,73	2.248,56	31,08	2,04	154,40	17,17	4,02
31/mai	6,32	32,7	210	120	180,0	2.536	688			930,00	0	2.321,72	2.017,84	34,28	3,36	3,27	14,65	0,73
03/jun	6,70	38,0	290	130	360,0	2.284	1.008			1.259,48	18	3.516,62	3.516,62	14,69	3,85	88,99	33,53	3,74
06/jun	6,80	32,6	250	160	95,0	496	112			699,36	0	2.597,02	2.352,48	27,81	1,03	N.D	0,18	0,93
08/jun	7,18	30,0	250	100	390,0	2.800	800			953,01	0	2.766,57	2.209,99	24,13	2,28	66,17	10,94	2,25
13/jun	6,92	30,0	230	110	150,0	2.240	160			706,11	0	1.291,29	1.193,79	20,00	7,79	30,79	17,34	3,12
17/jun	4,33	34,0	0	0	337,5	3.896	500			1.309,28	0	940,03	871,33	126,58	2,45	26,10	19,18	1,06
20/jun	3,75	30,0	0	0	607,5	1.420	648			964,72	52	1.680,19	1.418,42	29,85	3,08	2,79	20,04	0,41
23/jun	3,80	30,0	0	0	577,5	2.536	619	1.157	892	686,06	0	2.034,58	1.973,75	19,20	13,69	42,21	17,37	0,82
28/jun	6,50	35,0	300	200	180,0	2.480	388	2.328	1.644	964,72	6	1.928,75	1.917,50	5,65	1,41	25,45	6,18	0,43
30/jun	4,30	34,5	0	0	870,0	4.200	2.048	2.512	2.136	1.568,34	8	2.273,73	2.224,99	29,85	8,19	N.D	N.D	2,58
04/jul	7,00	30,0	460	320	110,0	3.000	692	2.456	1.608	1.350,76	30	3.289,96	3.020,51	20,66	2,12			
MÉDIA	6,33	33,61	247,71	126,57	320,71	2.850,91	876,45	2.327,88	1.722,59	1.038,56	13,88	2.328,71	2.103,61	50,97	15,02	49,34	13,92	2,91
D. PADRÃO	1,15	2,84	165,09	106,41	314,01	1.591,23	854,59	2.052,10	1.469,49	418,77	33,67	738,63	725,62	67,90	57,131	61,03	9,59	3,80

A.6

TABELA A.7. RESULTADOS DE ANÁLISES DA SAÍDA DO REATOR ACIDOGÊNICO, NA 2ª ETAPA.

DATA	pH	T (°C)	Alc. Tot. (mg/L)	Alc. Liv. (mg/L)	Ac. Vol. (mg/L)	DQO Tot. (mg/L)	DQO Sol (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	S ⁻² (mg/L)	Na ⁺ Tot. (mg/L)	Na ⁺ Dis. (mg/L)	Cr Tot. (mg/L)	Cr Dis. (mg/L)	Ác. Acét. (mg/L)	Ác. Prop. (mg/L)	Ác. But. (mg/L)
30/mar	6,98	32,0	980	660	170,0	2.890	328	2.032	1.584	255,00	110	3.313,03	3.261,94	50,27	4,59			
01/abr	7,05	34,0	920	580	337,5													
04/abr	6,98	32,9	1.270	850	165,0	3.490	690	4.936	3.532	437,06	212	2.056,25	1.894,12	31,54	6,82	78,17	4,23	1,78
05/abr	7,10	25,5	1.100	650	140,0													
06/abr	7,07	32,9	1.250	810	300,0	1.600	600	8.312	6.712	232,21	180	2.626,14	2.571,51	15,14	4,34	154,12	8,72	3,41
08/abr	7,09	27,8	1.020	730	170,0	4.082	700	1.104	860	368,19	200	3.047,66	2.942,31	100,58	5,63			
11/abr	7,12	31,8	730	460	120,0	3.780	400	1.604	1.072	408,67	60	3.021,78	2.817,95	28,34	2,01			
13/abr	7,20	33,0	1.420	960	307,5	3.014	1.240	5.924	4.188	337,64	208	3.605,15	3.586,51	114,94	9,45	4,36	0,68	0,52
15/abr	6,46	33,5	1.400	980	405,0	3.028	840	1.924	1.532	415,61	266	3.215,28	3.104,29	170,03	24,10	187,27	11,52	3,74
18/abr	3,11	37,0	0	0	660,0	2.852	860	2.712	2.020	2.055,16	60	3.341,27	3.340,89	334,97	250,88			
20/abr	5,50	32,0	0	110	525,0	2.014	1.360	1.384	1.040	1.218,07	44	3.355,50	2.323,57	31,82	13,48	33,94	7,29	6,33
22/abr	6,25	33,0	210	80	375,0	1.876	640	1.132	912	470,64	8	630,00	507,91	33,13	2,63			
25/abr	6,60	34,0	400	180	412,5	940	660			259,27	180	1.200,22	1.159,05	36,08	3,74			
02/mai	6,56	28,0	1.130	660	427,5	952	826	308	60	669,14	332	2.238,19	2.039,90	30,89	5,20			
04/mai	6,78	28,0	830	500	390,0	5.376	4.404	4.404	3.180	1.006,91	88	1.855,73	1.621,81	80,06	1,36	250,15	33,15	19,45
06/mai	6,90	33,7	800	480	420,0	1.700	608			608,04	28	1.739,88	1.506,35	37,86	1,54			
10/mai	6,83	32,0	1.390	930	375,0	2.720	800			454,08	196	1.719,08	1.667,43	24,91	1,19			
11/mai	6,90	34,0	690	420	285,0													
12/mai	6,93	36,0	530	300	285,0	872						1.720,55	1.641,86	24,76	1,81	125,35	25,81	9,04
16/mai	6,72	38,0	1.270	870	292,5	1.970	650					2.505,43	2.104,56	30,87	2,98			
18/mai	6,67	36,0	1.010	640	435,0	2.008	808			969,17	40	2.178,76	2.102,54	62,03	3,56	297,95	0,48	19,97
20/mai	6,70	38,0	1.070	670	412,5	2.180	700			520,36	300	1.986,57	1.768,05	29,43	1,97	325,02	34,19	8,43
23/mai	7,15	32,0	1.500	950	337,5	1.632	1.080			372,72	30	1.982,21	1.632,23	26,67	1,02			
25/mai	7,00	34,0	1.430	920	450,0	1.692	832			493,93	160	2.581,66	2.274,98	30,95	1,84	110,04	25,32	1,88
31/mai	6,90	33,5	1.300	830	375,0	688	752			348,76	190	2.415,00	2.192,11	34,74	2,17	100,16	9,88	2,00
03/jun	6,80	30,0	1.080	670	450,0	1.860	708			902,66	154	3.513,94	2.881,52	28,16	3,68	253,96	54,95	19,72
06/jun	6,70	32,0	780	570	135,0	1.880	480			751,57	74	2.723,12	2.542,25	26,01	2,11	93,05	3,49	1,28
08/jun	6,80	26,0	780	490	375,0	1.252	480			652,27	110	2.275,16	1.996,25	21,31	1,40	194,47	50,28	9,70
13/jun	6,78	33,5	760	500	352,5	2.540				335,96	120	2.783,71	2.116,24	54,76	3,11	311,98	23,18	20,77
17/jun	6,40	32,0	840	550	175,0	1.292	800			741,44	180	1.062,55	971,56	121,58	4,45	139,40	26,60	19,96
20/jun	6,40	25,0	780	520	110,0	992	612			593,21	180	1.458,11	1.285,15	34,08	2,71	N.D	0,48	0,54
23/jun	6,40	34,0	730	460	487,5	1.620	580	2.205	1.655	617,17	158	2.030,00	1.827,51	32,47	1,84	N.D	N.D	N.D
28/jun	6,50	32,0	1.140	900	480,0	4.100	560	5.224	3.875	526,65	150	3.271,18	2.836,18	56,07	7,71	N.D	16,59	1,15
30/jun	6,60	34,0	900	650	585,0	1.384	1.200	3.520	2.712	883,25	200	2.693,71	2.221,24	41,65	6,07	3,22	0,92	0,19
04/jul	6,88	34,0	1.280	810	175,0	2.140	520	5.423	3.516	679,56	190	3.108,22	2.914,46	15,03	3,47			
MÉDIA	6,65	32,43	934,86	609,71	339,93	2.200,50	857,27	3.259,25	2.403,13	598,84	146,93	2.414,22	2.176,69	55,97	12,15	133,13	16,89	7,49
D. PADRÃO	0,70	3,18	382,36	258,77	137,71	1.093,33	710,46	2.224,11	1.692,96	352,74	81,54	763,71	724,65	61,63	43,79	111,03	16,75	7,95

A.7

TABELA A.8. RESULTADOS DE ANÁLISES NA SAÍDA DO SEDIMENTADOR DO REATOR ACIDOGÊNICO, NA 2ª ETAPA.

DATA	pH	T (°C)	Alc. Tot. (mg/L)	Alc. Liv. (mg/L)	Ac. Vol. (mg/L)	DQO Tot. (mg/L)	DQO Sol. (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	S ⁻² (mg/L)	Na ⁺ Tot. (mg/L)	Na ⁺ Dis. (mg/L)	Cr Tot. (mg/L)	Cr Dis. (mg/L)	Ác. Acét. (mg/L)	Ác. Prop. (mg/L)	Ác. But. (mg/L)
30/mar	6,92	29,0	1.020	710	170,0	2.160	600	1.148	852	249,38	100	3.306,22	3.285,78	20,25	6,02			
01/abr	7,11	28,5	950	610	330,0													
04/abr	7,38	32,0	1.350	970	125,0	2.000	760	884	632	353,10	174	1.581,46	1.426,58	18,93	4,09	74,28	5,12	1,43
05/abr	7,51	26,0	1.110	760	135,0													
06/abr	7,24	26,0	1.130	790	285,0	2.480	680	2.316	2.140	311,36	160	3.294,38	2.374,00	14,20	5,15	138,51	5,52	1,86
08/abr	7,21	29,7	1.170	790	345,0	1.480	600	836	712	220,89	210	3.048,63	2.917,05	23,45	2,96			
11/abr	7,11	25,0	760	480	125,0	1.920	560	876	576	587,40	60	3.045,68	2.941,73	13,17	1,00			
13/abr	7,21	35,0	1.300	1.020	170,0	2.520	1.120	1.212	776	307,38	160	3.679,72	3.592,72	70,87	1,27	4,02	0,44	0,47
15/abr	6,99	30,0	1.410	1.010	337,5	1.960	1.440	808	604	414,61	266	3.156,07	3.018,46	52,23	2,76	158,00	18,58	2,50
18/abr	3,21	28,0	0	0	712,5	910	760	688	484	2.055,16	22	3.314,87	3.310,87	312,28	310,12			
20/abr	5,51	25,0	1.000	120	525,0	1.148	600	672	316	1.218,07	38	3.014,68	2.134,00	15,06	11,48	35,45	6,41	2,79
22/abr	6,36	30,0	220	80	412,5	1.016	540	524	456	391,30	8	975,00	530,19	9,08	2,10			
25/abr	6,80	27,8	380	160	397,5	800	524			278,97	180	1.177,50	1.112,23	16,23	2,17			
02/mai	6,66	28,0	1.160	650	495,0	1.312	904	212	44	615,64	310	2.248,51	2.218,32	14,84	7,24			
04/mai	6,87	28,0	750	420	451,5	1.932	842	1.432	920	989,54	94	1.788,90	1.722,06	34,11	2,76	211,40	23,81	8,53
06/mai	7,00	27,6	820	540	322,5	1.380	364			608,04	40	1.727,81	1.652,60	16,09	2,92			
10/mai	6,95	24,0	1.190	750	502,5	1.560	760			373,63	174	1.734,27	1.671,08	11,56	1,07			
11/mai	7,11	26,0	720	470	277,5											155,15	20,80	1,66
12/mai	7,21	26,0	490	290	360,0	1.800	854					1.700,17	1.571,91	12,52	1,53	320,62	21,68	8,62
16/mai	7,36	25,0	860	540	375,0	1.940	600					2.495,62	2.385,46	15,61	1,10			
18/mai	7,00	27,0	1.070	660	562,5	2.650	1.320			466,17	80	2.312,43	2.000,54	34,12	4,03	352,37	46,69	15,78
20/mai	7,21	27,5	1.180	820	577,5	1.828	640			490,13	250	1.948,80	1.753,92	15,52	2,46	360,25	32,92	20,12
23/mai	7,23	27,0	1.580	970	637,5	1.720	1.120			211,76	80	1.961,24	1.874,07	15,74	0,87			
25/mai	7,10	28,0	1.400	950	465,0	2.052	566			433,66	180	2.574,08	2.151,49	13,00	1,15	99,42	9,13	2,65
31/mai	7,41	26,0	1.350	870	480,0	1.424	512			113,75	220	2.354,19	2.080,77	14,81	0,89	60,14	5,03	2,17
03/jun	7,00	26,0	1.120	710	487,5	1.940	1.240			831,86	154	3.502,25	3.208,67	10,15	0,35	258,75	55,95	20,29
06/jun	7,11	26,0	820	600	125,0	1.168	584			658,94	52	2.824,04	2.769,44	16,04	1,17	2,14	13,64	1,30
08/jun	7,00	30,0	850	560	345,0	1.292	468			667,42	120	2.200,44	1.842,51	15,04	6,92	180,15	47,38	11,90
13/jun	7,00	29,0	880	610	315,0	1.860	1.520			270,84	140	2.584,97	2.326,23	21,74	2,26	320,62	21,68	8,62
17/jun	7,61	30,0	940	660	292,5	1.704	780			679,56	190	1.025,56	856,31	53,47	1,84	176,71	41,27	22,19
20/jun	6,35	27,5	880	620	105,0	1.392	1.036			560,78	170	1.347,57	1.005,78	20,76	3,19	N.D.	N.D.	N.D.
23/jun	6,40	30,0	790	440	532,5	1.780	1.660	1.055	725	576,01	170	1.880,00	1.678,66	9,46	1,62	N.D	17,11	0,54
28/jun	6,50	29,6	1.220	920	487,5	1.876	820	2.964	2.140	488,96	146	3.067,33	2.877,45	3,95	2,26	N.D	15,75	2,08
30/jun	6,75	30,0	980	640	502,5	2.092	1.220	1.864	1.408	815,13	136	2.806,20	2.779,96	8,61	2,26	4,01	1,01	0,31
04/jul	6,95	30,0	1.020	620	175,0	1.728	932	1.792	1.148	885,97	180	3.408,10	3.205,66	4,04	0,75			
MÉDIA	6,87	28,01	967,71	623,14	369,83	1.713,25	841,44	1.205,19	870,81	570,85	142,13	2.408,96	2.196,14	28,97	12,43	138,67	19,52	6,47
D. PADRÃO	0,75	2,26	335,24	262,97	161,13	450,11	333,03	716,05	587,29	376,86	73,75	775,94	784,63	53,72	54,37	126,41	16,67	7,36

A.8

TABELA A.10. RESULTADOS DE ANÁLISES NO DESCARTE DO LODO DO SEDIMENTADOR, NA 2ª ETAPA.

DATA	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	VAZÃO (L/d)	S ⁻² (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Na ⁺ Tot. (mg/L)	Na ⁺ Dis. (mg/L)	Cr Tot. (mg/L)	Cr Dis. (mg/L)
30/mar	12.092	12.716	35,00	216	327,61	3.302,81	3.289,19	117,32	4,34
01/abr			14,00						
04/abr	8.120	8.060	31,50	210	395,10	2.969,68	2.839,91	244,53	3,27
05/abr			48,00						
06/abr	8.284	6.708	24,50		40,33	3.368,95	3.201,15	240,53	1,27
08/abr	15.336	11.672	21,00		96,30	3.208,63	3.004,88		
11/abr	21.100	16.024	40,50	130	91,28	2.620,71	2.530,46	282,86	3,12
13/abr	17.188	12.296	10,50	186	78,50	3.993,31	3.673,52	3.232,22	2,89
15/abr	5.612	4.036	52,50		283,46	3.968,09	3.656,78	1.667,77	15,65
18/abr	19.476	14.772	40,50		1.964,45	3.784,14	3.681,81	715,60	24,61
20/abr	16.176	11.468	49,00	62	1.345,12	2.713,44	2.328,21	440,46	24,15
22/abr	3.560	2.528	31,50	84	629,63	1.109,42	907,19	102,05	6,97
25/abr			10,50		239,00	2.732,00	2.695,32	1.377,37	4,56
30/abr			10,50						
02/mai	244	132	21,00	340	462,84	1.894,50	1.752,41	566,12	8,95
04/mai	28.112	20.040	56,00	176	831,86	1.610,67	1.354,47	605,55	3,96
06/mai			21,00		289,52	2.141,64	2.088,66	752,49	
10/mai			31,50		295,66	1.420,67	1.359,39	316,04	1,44
11/mai			28,00						
12/mai			14,00			2.748,79	2.508,13	640,00	4,08
13/mai			14,00						
16/mai			14,00			2.897,74	2.748,64	1.591,56	4,71
18/mai			63,00		282,71	2.579,77	2.118,65	354,41	1,16
19/mai			45,50						
20/mai			31,50			2.121,09	1.887,78	330,46	3,20
23/mai			28,00		134,62	2.547,16	2.204,33	367,78	3,43
25/mai			28,00		112,71	2.447,18	2.121,89	465,57	2,25
27/mai			28,00						
30/mai			10,50						
31/mai			26,25		284,19	2.276,27	2.053,39	543,00	2,59
01/jun			14,00						
03/jun			15,75	194	274,52	2.973,48	2.559,66	1.159,51	2,28
06/jun			22,75	260	84,35	5.015,56	4.508,14	2.070,00	12,08
07/jun			10,50						
08/jun			14,00		94,28	2.720,59	1.573,97	334,50	4,76
09/jun			14,00						
10/jun			14,00						
13/jun			14,00		284,19	2.824,87	2.679,23	2.281,96	4,89
14/jun			14,00						
15/jun			14,00						
16/jun			10,50						
17/jun			14,00		228,85	928,00	455,67		2,01
20/jun			17,50		335,11	3.511,34	3.407,91	560,58	
23/jun	41.964	29.804	24,50		320,23	2.848,70	2.056,25	2.108,88	15,39
28/jun	44.438	33.330	45,50		189,10	2.502,98	2.090,00	829,66	1,84
29/jun	32.734	24.692	17,50		404,76	3.208,83	2.573,72	1.223,02	3,95
30/jun			14,00						
04/jul	91.748	69.988	17,50		188,42	3.118,10	2.678,14	2.002,38	2,57
MÉDIA	22.886,50	17.391,63	24,74	185,80	365,13	2.753,41	2.455,90	917,47	6,08
D. PADRÃO	22.474,21	16.847,48	13,86	77,30	403,92	846,85	858,08	772,07	6,31

TABELA A.11. RESULTADOS DE ANÁLISES DA ALIMENTAÇÃO DA ESTAÇÃO PILOTO, NA 3ª ETAPA.

DATA	pH	T (°C)	ALC. TOT. (mg/L)	ALC. LIV. (mg/L)	AC. VOL. (mg/L)	DQO TOT. (mg/L)	DQO SOL. (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	S ⁻² (mg/L)	Na ⁺ Tot. (mg/L)	Na ⁺ Dis. (mg/L)	Cr Tot. (mg/L)	Cr Dis. (mg/L)	Ác. Acét. (mg/L)	Ác. Pro. (mg/L)	Ác. But. (mg/L)
08/jul	5,40	30,0	170	0	442,5	2.720	1.560	3.988	2.832	1.523,55	0	4.133,63	3.576,95	45,03	9,46	245,08	88,21	6,17
11/jul	5,50	32,0	90	0	105,0	588	480	935	762	896,97	10	1.118,81	1.118,81	37,87	12,90	N.D.	14,84	1,76
13/jul	5,50	30,0	80	0	150,0	1.580	960	1.080	830	1.304,58	0	2.221,03	1.840,19	33,71	15,88	N.D.	15,61	1,09
15/jul	5,70	33,0	80	0	180,0	1.360	200	1.010	893	1.018,44	0	972,33	610,70	18,72	16,39	7,54	17,61	0,77
18/jul	5,50	38,7	140	0	405,0	3.360	2.160	2.410	1.825	1.033,76	8	2.400,54	2.363,92	43,24	5,41	N.D.	4,95	0,52
20/jul	6,00	38,7	150	30	355,0	2.820	1.510	2.021	1.083	1.489,92	0	2.512,08	2.187,23	35,08	2,29	N.D.	1,98	0,72
22/jul	5,70	30,0	120	0	180,0	3.200	1.140	1.020	756	1.296,74	0	2.671,88	2.451,16	24,12	3,05	N.D.	0,74	0,59
25/jul	6,30	38,0	140	20	292,5	2.000	880	1.682	1.095	879,86	0	2.809,67	1.573,97	20,65	4,38	1,02	0,21	0,12
29/jul	4,00	37,5	0	0	382,5	2.080	1.200	1.185	853	746,05	36	2.289,53	2.289,53	16,09	7,17	20,89	22,01	1,51
01/ago	6,85	38,0	180	130	55,0	1.120	640	1.312	880	414,46	0	1.084,80	1.057,14	26,54	6,22	1,55	15,14	0,33
04/ago	4,10	39,0	0	0	390,0	480	480	652	570	986,25	0	1.712,53	1.630,28	14,45	14,10	22,00	16,77	0,87
08/ago	6,00	35,0	120	30	352,5	1.160	560	1.112	624	955,34	0	1.628,96	1.015,64	35,83	13,44	N.D.	3,55	0,21
09/ago	4,15	32,0	0	0	390,0	2.120	1.160	1.284	964	1.049,39	0	1.280,85	1.171,01	19,78	19,78	24,23	20,34	9,66
15/ago	6,00	35,0	70	10	105,0	1.040	264	1.412	1.292	408,67	0	1.370,66	995,67	29,41	4,60	N.D.	14,69	1,66
17/ago	4,60	34,0	40	0	322,5	1.736	948	1.676	1.252	925,61	10	826,71	535,89	45,00	31,60	24,50	24,54	0,47
19/ago	4,16	35,0	0	0	382,5	2.080	1.320	1.740	1.520	1.055,21	10	1.086,33	1.016,14	24,24	N.D.	211,62	3,88	0,76
22/ago	6,00	34,0	190	70	155,0	2.000	480	2.488	1.480	564,15	2	3.687,21	3.320,93	22,07	N.D.	2,79	14,91	0,67
24/ago	7,16	33,0	330	160	435,0	2.400	1.200	2.252	1.712	962,37	0	2.537,13	2.202,57	39,23	9,20	0,81	0,75	0,11
26/ago	6,90	30,0	250	120	140,0	2.894	850	1.124	735	1.092,94	0	2.732,36	2.341,57	33,78	1,43			
29/ago	6,80	34,0	280	160	145,0	3.520	720	2.324	1.612	595,82	0	2.208,23	1.655,70	25,84	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
01/set	6,70	34,0	200	140	160,0	2.840	640	1.524	1.143	807,37	0	2.346,30	2.103,46	24,89	2,09			
09/set	6,10	38,0	110	10	930,0	2.636	1.600	808	696	737,45	0	1.384,49	1.176,99	15,50	6,74	26,10	6,40	1,58
12/set	5,03	28,0	60	0	165,0	2.620	320	13.323	10.456	848,00	0	2.074,39	1.913,59	24,50	6,74	0,47	N.D.	N.D.
16/set	5,12	35,0	90	0	175,0	2.520	1.480	1.316	920	919,97	6	2.451,00	2.112,28	17,50	7,06			
19/set	4,75	36,0	50	0	180,0	1.852	1.028	7.304	6.388	412,63	0	3.256,38	2.685,25	138,07	29,16	66,88	25,06	5,35
23/set	6,83	35,0	230	100	285,0	1.548	488	992	644	375,46	0	1.864,35	582,69	25,84	9,96			
MÉDIA	5,65	34,34	121,92	37,69	279,23	2.087,46	933,38	2.229,77	1.685,25	896,19	3,15	2.102,39	1.751,13	32,19	10,39	29,79	14,19	1,59
D. PADRÃO	0,95	3,13	88,95	57,43	178,61	822,94	486,31	2.624,44	2.122,81	312,76	7,59	847,98	806,34	23,47	8,03	66,42	18,64	2,39

A.11

TABELA A.12. RESULTADOS DE ANÁLISES NA SAÍDA DO REATOR ACIDOGÊNICO, NA 3ª ETAPA.

DATA	pH	T (°C)	ALC. TOT. (mg/L)	ALC. LIV. (mg/L)	AC. VOL. (mg/L)	DQO TOT (mg/L)	DQO SOL. (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	S ⁻² (mg/L)	Na ⁺ Tot. (mg/L)	Na ⁺ Dis. (mg/L)	Cr Tot. (mg/L)	Cr Dis. (mg/L)	Ac. Acét. (mg/L)	Ac. Pro. (mg/L)	Ac. But. (mg/L)
08/jul	6,99	34,0	1.280	810	175,0	4.272	1.312	2.672	2.450	1.067,28	92	3.508,32	3.137,53	49,10	0,87	311,48	38,39	6,81
11/jul	6,40	33,5	720	460	110,0	1.296	564	1.045	760	605,04	122	1.448,40	1.320,23	11,73	2,41	757,84	81,28	41,71
13/jul	6,50	34,0	700	480	285,0	2.216	1.014	1.580	1.181	704,1	180	2.122,21	1.924,03	30,08	2,79	173,45	27,46	9,45
15/jul	6,50	34,0	280	100	292,5	1.828	1.040	1.157	943	753,63	96	3.666,72	1.725,78	20,16	18,39	N.D	10,81	1,51
18/jul	6,40	36,0	190	10	795,0	2.560	1.200	1.512	1.107	1.021,29	52	1.695,59	1.668,12	12,23	4,24	N.D	4,34	0,72
20/jul	6,50	34,0	420	180	495,0	3.240	2.020	1.954	1.446	1.249,13	70	2.458,94	2.250,11	37,39	2,45	121,43	2,68	1,11
22/jul	6,50	35,0	460	200	577,5	3.342	1.524	1.379	1.021	874,76	120	2.359,89	2.066,76	31,83	2,81	464,80	41,49	14,67
25/jul	6,70	36,0	960	540	450,0	4.572	1.280	2.587	1.892	547,36	100	2.289,53	1.382,89	39,71	4,73	N.D	16,84	0,34
29/jul	6,80	38,0	960	660	345,0	2.040	1.280	850	613	461,74	160	1.200,00	549,27	20,00	0,31	N.D	11,50	5,75
01/ago	6,85	38,0	300	190	75,0	800	400	825	626	235,59	12	1.103,24	880,19	11,95	2,58	3,28	1,02	2,41
04/ago	6,80	36,0	890	530	360,0	1.684	1.280	1.082	730	834,30	96	2.587,87	2.343,49	21,70	2,06	N.D	0,88	0,37
08/ago	6,93	32,0	500	250	285,0	1.704	1.440	1.968	1.324	794,47	46	1.428,40	961,67	33,63	6,57	97,82	6,25	1,09
11/ago	6,40	32,0	470	220	375,0	1.272	956	1.280	656	914,13	44	3.681,38	1.182,65	23,91	3,90	169,59	26,88	13,70
15/ago	6,50	34,0	970	550	495,0	1.387	912	960	828	400,87	10	1.335,64	995,65	20,58	3,56	314,06	43,85	2,11
17/ago	6,78	33,0	330	150	405,0	1.816	760	624	568	854,29	108	2.166,42	2.043,44	16,90	3,37	44,23	24,94	3,73
19/ago	5,60	34,0	170	0	457,5	1.912	1.200	1.224	1.104	1.032,37	32	1.261,98	946,48	24,72	16,95	110,30	17,03	1,22
22/ago	6,00	34,0	590	350	435,0	1.008	800	1.868	1.184	560,78	68	3.781,93	3.398,13	22,05	6,23	N.D	17,80	0,35
24/ago	7,55	35,0	720	470	487,5	2.280	880	1.420	972	632,80	36	3.267,81	2.952,08	14,63	12,03	N.D	N.D	0,21
26/ago	7,00	34,0	600	450	450,0	2.584	1.200	1.517	1.071	710,41	110	2.066,85	880,19	33,37	2,01			
29/ago	7,00	33,0	440	250	300,0	2.784	1.196	1.368	1.104	595,82	68	1.412,37	990,00	17,43	10,95	N.D.	N.D.	N.D.
01/set	6,90	34,0	580	300	315,0	2.800	1.054	1.580	1.184	357,25	120	2.245,03	2.012,62	27,41	2,43			
09/set	6,61	35,0	370	170	337,5	3.952	620	15.620	12.556	591,42	48	1.338,14	1.332,52	166,28	5,79	134,15	22,36	1,97
12/set	5,50	34,0	130	0	160,0	2.450	980	2.086	1.740	645,87	64	1.781,42	1.408,74	24,58	5,79			
16/set	6,00	32,5	140	30	300,0	2.160	1.080	992	684	819,46	26	2.304,33	1.759,32	16,90	4,33			
19/set	5,70	36,0	170	0	352,5	1.348	1.192	844	564	382,85	10	3.320,93	3.307,09	19,42	4,47	124,36	25,52	16,53
23/set	7,00	32,8	780	480	502,5	2.880	884	1.856	1.332	612,15	76	2.025,36	1.799,44	47,16	2,50			
MÉDIA	6,55	34,38	543,08	301,15	369,90	2.314,88	1.079,54	1.994,23	1.524,58	702,28	75,62	2.225,33	1.739,17	30,57	5,17	134,61	20,06	5,99
D. PADRÃO	0,48	1,57	304,84	224,61	152,88	977,67	329,43	2.827,79	2.292,90	241,99	44,77	849,53	792,63	29,49	4,55	191,87	19,66	9,66

A.12

TABELA A.15. RESULTADOS DE ANÁLISES NO DESCARTE DO LODO DO SEDIMENTADOR, NA 3ª ETAPA

DATA	VAZÃO (L/dia)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Na ⁺ Tot. (mg/L)	Na ⁺ Dis. (mg/L)	Cr Tot. (mg/L)	Cr Dis. (mg/L)
07/jul	3,5							
08/jul	42,0	37.507	29.867	157,03	2.787,57	2.787,57	835,12	3,05
11/jul	14,0	36.397	27.433	126,48	2.114,23	1.545,86	178,55	1,91
12/jul	7,0							
13/jul	10,5	28.891	21.668	151,17	2.589,00	2.129,68	1.490,54	6,75
14/jul	10,5							
15/jul	10,5	4.743	3.563	716,07	1.715,78	857,89	310,08	2,77
18/jul	10,5	27.970	20.227	688,42	1.527,99	984,85	136,03	1,75
19/jul	7,0							
20/jul	10,5	47.439	34.630	456,87	2.027,21	1.841,95	1.704,67	4,17
22/jul	10,5	25.524	18.887	527,36	2.101,10	2.046,51	1.335,81	3,81
24/jul	14,0	52.430	40.517	226,18	2.074,00	1.772,26	2.068,23	1,40
27/jul	7,0							
28/jul	3,5							
29/jul	35,0	28.258	21.210	239,69	1.596,96	928,04	150,56	2,06
01/ago	21,0	36.347	26.660	82,39	2.260,50	1.960,38	885,85	10,60
04/ago	14,0	15.920	11.787	321,04	2.575,00	2.457,54	779,71	5,52
08/ago	17,5	39.436	29.504	260,70	2.442,07	2.103,44	998,24	9,72
11/ago	14,0	22.105	15.889	475,15	1.533,03	1.271,29	754,73	0,87
15/ago	14,0	37.596	28.508	150,76	1.657,88	990,50	985,76	2,77
17/ago	10,5	17.887	13.383	273,78	1.950,78	1.643,47	561,17	3,08
19/ago	14,0	17.890	14.243	82,09	1.596,96	909,60	455,88	6,88
22/ago	7,0	11.180	7.972	201,55	3.420,79	3.058,12	365,13	11,12
23/ago	3,5							
24/ago	17,5	4.590	3.297	413,62	3.666,72	2.421,35	123,96	6,81
25/ago	3,5							
26/ago	24,5	25.305	16.077	306,11	3.047,12	2.607,88	704,57	7,04
29/ago	10,5	40.071	39.626	116,38	3.386,50	3.173,39	810,93	2,77
01/set	21,0	31.002	22.960		3.067,11	2.749,79	730,68	3,04
09/set	21,0	33.456	25.369	128,64	3.228,71	2.781,14	253,23	
12/set	37,5	34.368	26.084	114,80	1.846,00	1.488,63	386,34	5,30
16/set	17,5	12.620	9.740	669,14	3.333,68	3.036,03	280,74	
16/set	3,5							
19/set	10,5	31.876	24.388	412,63	3.535,35	3.449,12	967,02	2,51
23/set	31,5	41.188	31.136	375,46	2.061,22	1.936,25	1.123,12	7,09
MÉDIA	14,57	28.538,31	21.716,35	306,94	2.428,59	2.035,87	745,26	4,70
D. PADRÃO	9,74	12.397,38	10.004,86	194,29	704,50	777,57	505,74	2,96

TABELA A.16. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA REMOÇÃO PERCENTUAL DE CROMO NA FASE ACIDOGÊNICA

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	21,20757	46,02324
Variância	427,4626	450,6712
Observações	12	32
gl	11	31
F	0,948502	
P(F<=f) uni-caudal	0,573361	
F crítico uni-caudal	0,473024	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	21,20757	46,02324
Variância	427,4626	450,6712
Observações	12	32
Variância agrupada	444,5928	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	42	
Stat t	-3,47683	
P(T<=t) uni-caudal	0,000597	
t crítico uni-caudal	1,681951	
P(T<=t) bi-caudal	0,001193	
t crítico bi-caudal	2,018082	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	21,20757	48,10402
Variância	427,4626	581,5702
Observações	12	26
gl	11	25
F	0,735015	
P(F<=f) uni-caudal	0,748758	
F crítico uni-caudal	0,454974	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	21,20757	48,10402
Variância	427,4626	581,5702
Observações	12	26
Variância agrupada	534,4818	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	36	
Stat t	-3,3336	
P(T<=t) uni-caudal	0,000997	
t crítico uni-caudal	1,688297	
P(T<=t) bi-caudal	0,001995	
t crítico bi-caudal	2,028091	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	46,02324	48,10401981
Variância	450,6712	581,5702126
Observações	32	26
gl	31	25
F	0,774921	
P(F<=f) uni-caudal	0,741269	
F crítico uni-caudal	0,522682	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	46,02324	48,10401981
Variância	450,6712	581,5702126
Observações	32	26
Variância agrupada	509,1083	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	56	
Stat t	-0,34928	
P(T<=t) uni-caudal	0,364096	
t crítico uni-caudal	1,672522	
P(T<=t) bi-caudal	0,728192	
t crítico bi-caudal	2,003239	

TABELA A.17. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA REMOÇÃO PERCENTUAL DE CROMO NO REATOR METANOGÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	40,38904	43,84158
Variância	352,0489	818,3843
Observações	13	32
gl	12	31
F	0,430175	
P(F<=f) uni-caudal	0,970784	
F crítico uni-caudal	0,480658	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	40,38904	43,84158
Variância	352,0489	818,3843
Observações	13	32
Variância agrupada	688,2441	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	43	
Stat t	-0,40014	
P(T<=t) uni-caudal	0,345518	
t crítico uni-caudal	1,681071	
P(T<=t) bi-caudal	0,691037	
t crítico bi-caudal	2,016691	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	40,38904	28,01291
Variância	352,0489	737,4138
Observações	13	22
gl	12	21
F	0,47741	
P(F<=f) uni-caudal	0,933461	
F crítico uni-caudal	0,444373	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	40,38904	28,01291
Variância	352,0489	737,4138
Observações	13	22
Variância agrupada	597,2811	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	33	
Stat t	1,447586	
P(T<=t) uni-caudal	0,078584	
t crítico uni-caudal	1,69236	
P(T<=t) bi-caudal	0,157167	
t crítico bi-caudal	2,034517	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	43,84158	28,01290683
Variância	818,3843	737,4138465
Observações	32	22
gl	31	21
F	1,109803	
P(F<=f) uni-caudal	0,408484	
F crítico uni-caudal	2,004462	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	43,84158	28,01290683
Variância	818,3843	737,4138465
Observações	32	22
Variância agrupada	785,6847	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	52	
Stat t	2,038966	
P(T<=t) uni-caudal	0,023276	
t crítico uni-caudal	1,674689	
P(T<=t) bi-caudal	0,046551	
t crítico bi-caudal	2,006645	

TABELA A.18. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA ACUMULAÇÃO DE CROMO NO REATOR METANOGENÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	3631,296	11570,76
Variância	25870473	8,19E+08
Observações	14	32
gl	13	31
F	0,031589	
P(F<=f) uni-caudal	1	
F crítico uni-caudal	0,487494	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	3631,296	11570,76
Variância	25870473	8,19E+08
Observações	14	32
Variância agrupada	5,85E+08	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	44	
Stat t	-1,02473	
P(T<=t) uni-caudal	0,155547	
t crítico uni-caudal	1,68023	
P(T<=t) bi-caudal	0,311094	
t crítico bi-caudal	2,015367	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	3631,296	2448,097308
Variância	25870473	30506707,36
Observações	14	26
gl	13	25
F	0,848026	
P(F<=f) uni-caudal	0,651833	
F crítico uni-caudal	0,468114	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	3631,296	2448,097308
Variância	25870473	30506707,36
Observações	14	26
Variância agrupada	28920627	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	38	
Stat t	0,663704	
P(T<=t) uni-caudal	0,255443	
t crítico uni-caudal	1,685953	
P(T<=t) bi-caudal	0,510886	
t crítico bi-caudal	2,024394	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	11570,76	2448,097308
Variância	8,19E+08	30506707,36
Observações	32	26
gl	31	25
F	26,84528	
P(F<=f) uni-caudal	8,27E-13	
F crítico uni-caudal	1,913207	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	11570,76	2448,097308
Variância	8,19E+08	30506707,36
Observações	32	26
Hipótese da diferença de média	0	
gl	34	
Stat t	1,763319	
P(T<=t) uni-caudal	0,043416	
t crítico uni-caudal	1,690923	
P(T<=t) bi-caudal	0,086833	
t crítico bi-caudal	2,032243	

TABELA A.19. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO NA ALIMENTAÇÃO DO REATOR ACIDOGÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	716,6318	1042,639
Variância	114964,8	180661,3
Observações	28	31
gl	27	30
F	0,636355	
P(F<=f) uni-caudal	0,885048	
F crítico uni-caudal	0,537106	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	716,6318	1042,639
Variância	114964,8	180661,3
Observações	28	31
Variância agrupada	149541,9	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	57	
Stat t	-3,23355	
P(T<=t) uni-caudal	0,001018	
t crítico uni-caudal	1,672029	
P(T<=t) bi-caudal	0,002035	
t crítico bi-caudal	2,002466	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	716,6318	896,1908
Variância	114964,8	97819,95
Observações	28	26
gl	27	25
F	1,175269	
P(F<=f) uni-caudal	0,343916	
F crítico uni-caudal	1,939497	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	716,6318	896,1908
Variância	114964,8	97819,95
Observações	28	26
Variância agrupada	106722,1	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	52	
Stat t	-2,01813	
P(T<=t) uni-caudal	0,024375	
t crítico uni-caudal	1,674689	
P(T<=t) bi-caudal	0,04875	
t crítico bi-caudal	2,006645	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	1042,639	896,1907692
Variância	180661,3	97819,95408
Observações	31	26
gl	30	25
F	1,846876	
P(F<=f) uni-caudal	0,060619	
F crítico uni-caudal	1,919187	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	1042,639	896,1907692
Variância	180661,3	97819,95408
Observações	31	26
Variância agrupada	143006,1	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	55	
Stat t	1,456253	
P(T<=t) uni-caudal	0,075504	
t crítico uni-caudal	1,673034	
P(T<=t) bi-caudal	0,151008	
t crítico bi-caudal	2,004044	

TABELA A.20. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA REDUÇÃO DE SULFATO NO REATOR ACIDOGÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	432,7014	429,8746667
Variância	85967,72	115878,5953
Observações	28	30
gl	27	29
F	0,741877	
P(F<=f) uni-caudal	0,784328	
F crítico uni-caudal	0,533296	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	432,7014	429,8746667
Variância	85967,72	115878,5953
Observações	28	30
Variância agrupada	101457,3	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	56	
Stat t	0,033773	
P(T<=t) uni-caudal	0,486589	
t crítico uni-caudal	1,672522	
P(T<=t) bi-caudal	0,973178	
t crítico bi-caudal	2,003239	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	432,7014	193,9154
Variância	85967,72	34627,94
Observações	28	26
gl	27	25
F	2,482611	
P(F<=f) uni-caudal	0,01256	
F crítico uni-caudal	1,939497	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	432,7014	193,9154
Variância	85967,72	34627,94
Observações	28	26
Hipótese da diferença de média	0	
gl	46	
Stat t	3,598968	
P(T<=t) uni-caudal	0,000389	
t crítico uni-caudal	1,678659	
P(T<=t) bi-caudal	0,000779	
t crítico bi-caudal	2,012894	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	429,8747	193,91538
Variância	115878,6	34627,942
Observações	30	26
gl	29	25
F	3,34639	
P(F<=f) uni-caudal	0,001517	
F crítico uni-caudal	1,925539	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	429,8747	193,91538
Variância	115878,6	34627,942
Observações	30	26
Hipótese da diferença de média	0	
gl	46	
Stat t	3,27391	
P(T<=t) uni-caudal	0,001009	
t crítico uni-caudal	1,678659	
P(T<=t) bi-caudal	0,002018	
t crítico bi-caudal	2,012894	

TABELA A.21. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO NA ALIMENTAÇÃO DO REATOR METANOGENICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	295,365	570,847
Variância	27601,57	142026,8
Observações	28	30
gl	27	29
F	0,19434	
P(F<=f) uni-caudal	0,999981	
F crítico uni-caudal	0,533296	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	295,365	570,847
Variância	27601,57	142026,8
Observações	28	30
Variância agrupada	86857,51	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	56	
Stat t	-3,55726	
P(T<=t) uni-caudal	0,000386	
t crítico uni-caudal	1,672522	
P(T<=t) bi-caudal	0,000771	
t crítico bi-caudal	2,003239	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	295,365	667,9935
Variância	27601,57	66035,31
Observações	28	26
gl	27	25
F	0,417982	
P(F<=f) uni-caudal	0,984277	
F crítico uni-caudal	0,515596	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	295,365	667,9935
Variância	27601,57	66035,31
Observações	28	26
Variância agrupada	46079,33	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	52	
Stat t	-6,3737	
P(T<=t) uni-caudal	2,46E-08	
t crítico uni-caudal	1,674689	
P(T<=t) bi-caudal	4,92E-08	
t crítico bi-caudal	2,006645	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	570,847	667,9934615
Variância	142026,8	66035,31151
Observações	30	26
gl	29	25
F	2,150771	
P(F<=f) uni-caudal	0,027693	
F crítico uni-caudal	1,925539	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	570,847	667,9934615
Variância	142026,8	66035,31151
Observações	30	26
Variância agrupada	106845,6	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	-1,10918	
P(T<=t) uni-caudal	0,136134	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,272268	
t crítico bi-caudal	2,004881	

TABELA A.22. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA REDUÇÃO DE SULFATO NO REATOR METANOGENÉTICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	139,93286	238,44567
Variância	11084,854	30604,257
Observações	28	30
gl	27	29
F	0,3621997	
P(F<=f) uni-caudal	0,995696	
F crítico uni-caudal	0,5332961	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	139,93286	238,44567
Variância	11084,854	30604,257
Observações	28	30
Variância agrupada	21193,116	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	56	
Stat t	-2,5752592	
P(T<=t) uni-caudal	0,0063424	
t crítico uni-caudal	1,6725221	
P(T<=t) bi-caudal	0,0126847	
t crítico bi-caudal	2,0032394	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	139,9329	326,9062
Variância	11084,85	31061,86
Observações	28	26
gl	27	25
F	0,356864	
P(F<=f) uni-caudal	0,994223	
F crítico uni-caudal	0,515596	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	139,9329	326,9062
Variância	11084,85	31061,86
Observações	28	26
Variância agrupada	20689,19	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	52	
Stat t	-4,77284	
P(T<=t) uni-caudal	7,58E-06	
t crítico uni-caudal	1,674689	
P(T<=t) bi-caudal	1,52E-05	
t crítico bi-caudal	2,006645	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	238,4457	326,9061538
Variância	30604,26	31061,86382
Observações	30	26
gl	29	25
F	0,985268	
P(F<=f) uni-caudal	0,511373	
F crítico uni-caudal	0,519336	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	238,4457	326,9061538
Variância	30604,26	31061,86382
Observações	30	26
Variância agrupada	30816,11	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	-1,88067	
P(T<=t) uni-caudal	0,032707	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,065413	
t crítico bi-caudal	2,004881	

TABELA A.23. AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA DA CARGA HIDRÁULICA NA % REDUÇÃO DE SULFATO NO REATOR ACIDOGÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	61,86951	38,31621
Variância	378,9388	750,0925
Observações	26	30
gl	25	29
F	0,505189	
P(F<=f) uni-caudal	0,960826	
F crítico uni-caudal	0,52869	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	61,86951	38,31621
Variância	378,9388	750,0925
Observações	26	30
Variância agrupada	578,2621	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	3,655465	
P(T<=t) uni-caudal	0,000291	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,000582	
t crítico bi-caudal	2,004881	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	61,86951	18,64378
Variância	378,9388	525,7955
Observações	26	26
gl	25	25
F	0,720696	
P(F<=f) uni-caudal	0,790718	
F crítico uni-caudal	0,511392	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	61,86951	18,64378
Variância	378,9388	525,7955
Observações	26	26
Variância agrupada	452,3672	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	50	
Stat t	7,327713	
P(T<=t) uni-caudal	9,22E-10	
t crítico uni-caudal	1,675905	
P(T<=t) bi-caudal	1,84E-09	
t crítico bi-caudal	2,00856	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	38,31621	18,64377636
Variância	750,0925	525,7955291
Observações	30	26
gl	29	25
F	1,426586	
P(F<=f) uni-caudal	0,185083	
F crítico uni-caudal	1,925539	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	38,31621	18,64377636
Variância	750,0925	525,7955291
Observações	30	26
Variância agrupada	646,2513	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	2,88809	
P(T<=t) uni-caudal	0,002783	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,005566	
t crítico bi-caudal	2,004881	

TABELA A.24 AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA DA CARGA HIDRÁULICA NA % REDUÇÃO DE SULFATO NO REATOR METANOGÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	47,84049	47,15233
Variância	557,2218	693,0554
Observações	28	30
gl	27	29
F	0,804008	
P(F<=f) uni-caudal	0,717817	
F crítico uni-caudal	0,533296	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	47,84049	47,15233
Variância	557,2218	693,0554
Observações	28	30
Variância agrupada	627,5642	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	56	
Stat t	0,10454	
P(T<=t) uni-caudal	0,458557	
t crítico uni-caudal	1,672522	
P(T<=t) bi-caudal	0,917114	
t crítico bi-caudal	2,003239	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	47,84049	49,40402
Variância	557,2218	496,0247
Observações	28	26
gl	27	25
F	1,123375	
P(F<=f) uni-caudal	0,386602	
F crítico uni-caudal	1,939497	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	47,84049	49,40402
Variância	557,2218	496,0247
Observações	28	26
Variância agrupada	527,8001	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	52	
Stat t	-0,24989	
P(T<=t) uni-caudal	0,40183	
t crítico uni-caudal	1,674689	
P(T<=t) bi-caudal	0,80366	
t crítico bi-caudal	2,006645	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	47,15233	49,40402066
Variância	693,0554	496,0247365
Observações	30	26
gl	29	25
F	1,397219	
P(F<=f) uni-caudal	0,199447	
F crítico uni-caudal	1,925539	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	47,15233	49,40402066
Variância	693,0554	496,0247365
Observações	30	26
Variância agrupada	601,8375	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	-0,34255	
P(T<=t) uni-caudal	0,366634	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,733268	
t crítico bi-caudal	2,004881	

TABELA A.25 AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA DA CARGA HIDRAULICA NA % REDUÇÃO DE SULFATO NA ESTAÇÃO PILOTO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	78,27359	67,25008
Variância	222,2999	764,6631
Observações	26	30
gl	25	29
F	0,290716	
P(F<=f) uni-caudal	0,999135	
F crítico uni-caudal	0,52869	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	78,27359	67,25008
Variância	222,2999	764,6631
Observações	26	30
Variância agrupada	513,569	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	1,815406	
P(T<=t) uni-caudal	0,037508	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,075016	
t crítico bi-caudal	2,004881	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	78,27359	61,63119
Variância	222,2999	390,4334
Observações	26	26
gl	25	25
F	0,569367	
P(F<=f) uni-caudal	0,91699	
F crítico uni-caudal	0,511392	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	78,27359	61,63119
Variância	222,2999	390,4334
Observações	26	26
Variância agrupada	306,3666	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	50	
Stat t	3,428205	
P(T<=t) uni-caudal	0,000612	
t crítico uni-caudal	1,675905	
P(T<=t) bi-caudal	0,001225	
t crítico bi-caudal	2,00856	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	67,25008	61,63119127
Variância	764,6631	390,4333536
Observações	30	26
gl	29	25
F	1,958498	
P(F<=f) uni-caudal	0,045837	
F crítico uni-caudal	1,925539	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	67,25008	61,63119127
Variância	764,6631	390,4333536
Observações	30	26
Variância agrupada	591,4086	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	0,862303	
P(T<=t) uni-caudal	0,196167	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,392334	
t crítico bi-caudal	2,004881	

TABELA A.26 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DE SULFETOS NA SAÍDA DO REATOR METANOGÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	174,8846154	198,2
Variância	3027,386154	4365,337931
Observações	26	30
gl	25	29
F	0,693505566	
P(F<=f) uni-caudal	0,829130446	
F crítico uni-caudal	0,528689981	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	174,8846154	198,2
Variância	3027,386154	4365,337931
Observações	26	30
Variância agrupada	3745,915812	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	-1,421729142	
P(T<=t) uni-caudal	0,080427521	
t crítico uni-caudal	1,673565748	
P(T<=t) bi-caudal	0,160855042	
t crítico bi-caudal	2,004881026	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	174,8846	172,2307692
Variância	3027,386	1950,824615
Observações	26	26
gl	25	25
F	1,551849	
P(F<=f) uni-caudal	0,139314	
F crítico uni-caudal	1,955449	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	174,8846	172,2307692
Variância	3027,386	1950,824615
Observações	26	26
Variância agrupada	2489,105	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	50	
Stat t	0,19179	
P(T<=t) uni-caudal	0,424342	
t crítico uni-caudal	1,675905	
P(T<=t) bi-caudal	0,848684	
t crítico bi-caudal	2,00856	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	198,2	172,230769
Variância	4365,338	1950,82462
Observações	30	26
gl	29	25
F	2,237689	
P(F<=f) uni-caudal	0,022104	
F crítico uni-caudal	1,925539	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	198,2	172,230769
Variância	4365,338	1950,82462
Observações	30	26
Hipótese da diferença de média	0	
gl	51	
Stat t	1,748689	
P(T<=t) uni-caudal	0,043181	
t crítico uni-caudal	1,675285	
P(T<=t) bi-caudal	0,086362	
t crítico bi-caudal	2,007582	

TABELA A.27 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DAS CONCENTRAÇÕES DE H₂S NA SAÍDA DO REATOR METANOGENÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	36,3345	59,04656
Variância	334,7617	948,7294
Observações	26	30
gl	25	29
F	0,352853	
P(F<=f) uni-caudal	0,996086	
F crítico uni-caudal	0,52869	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	36,3345	59,04656
Variância	334,7617	948,7294
Observações	26	30
Variância agrupada	664,4851	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	-3,28827	
P(T<=t) uni-caudal	0,000889	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,001777	
t crítico bi-caudal	2,004881	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	36,33449578	51,36317663
Variância	334,7617354	707,2680295
Observações	26	26
gl	25	25
F	0,473316651	
P(F<=f) uni-caudal	0,966424477	
F crítico uni-caudal	0,511391818	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	36,33449578	51,36317663
Variância	334,7617354	707,2680295
Observações	26	26
Variância agrupada	521,0148825	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	50	
Stat t	-2,373927621	
P(T<=t) uni-caudal	0,01074076	
t crítico uni-caudal	1,675905423	
P(T<=t) bi-caudal	0,021481521	
t crítico bi-caudal	2,008559932	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	59,04656	51,36317663
Variância	948,7294	707,2680295
Observações	30	26
gl	29	25
F	1,3414	
P(F<=f) uni-caudal	0,22954	
F crítico uni-caudal	1,925539	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	59,04656	51,36317663
Variância	948,7294	707,2680295
Observações	30	26
Variância agrupada	836,9417	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	0,991193	
P(T<=t) uni-caudal	0,163006	
t crítico uni-caudal	1,673566	
P(T<=t) bi-caudal	0,326012	
t crítico bi-caudal	2,004881	

TABELA A.28 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA RAZÃO DQO/SULFATO NA ALIMENTAÇÃO DO REATOR METANOGENÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	3,698588	3,019659
Variância	9,460136	3,770974
Observações	26	30
gl	25	29
F	2,508671	
P(F<=f) uni-caudal	0,009218	
F crítico uni-caudal	1,891465	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	3,698588	3,019659
Variância	9,460136	3,770974
Observações	26	30
Hipótese da diferença de média	0	
gl	41	
Stat t	0,970344	
P(T<=t) uni-caudal	0,168782	
t crítico uni-caudal	1,682879	
P(T<=t) bi-caudal	0,337565	
t crítico bi-caudal	2,019542	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	3,698588	2,561577
Variância	9,460136	1,45832
Observações	26	26
gl	25	25
F	6,48701	
P(F<=f) uni-caudal	6,89E-06	
F crítico uni-caudal	1,955449	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	3,698588	2,561577
Variância	9,460136	1,45832
Observações	26	26
Hipótese da diferença de média	0	
gl	33	
Stat t	1,754569	
P(T<=t) uni-caudal	0,044308	
t crítico uni-caudal	1,69236	
P(T<=t) bi-caudal	0,088615	
t crítico bi-caudal	2,034517	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	3,019659	2,561577
Variância	3,770974	1,45832
Observações	30	26
gl	29	25
F	2,585835	
P(F<=f) uni-caudal	0,009142	
F crítico uni-caudal	1,925539	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	3,019659	2,561577
Variância	3,770974	1,45832
Observações	30	26
Hipótese da diferença de média	0	
gl	49	
Stat t	1,074384	
P(T<=t) uni-caudal	0,143956	
t crítico uni-caudal	1,676551	
P(T<=t) bi-caudal	0,287913	
t crítico bi-caudal	2,009574	

TABELA A.29 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA %REMOÇÃO DA DQO TOTAL DO REATOR METANOGÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	42,82477	18,0289
Variância	1558,755	720,1427
Observações	38	29
gl	37	28
F	2,164508	
P(F<=f) uni-caudal	0,018526	
F crítico uni-caudal	1,832298	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	42,82477	18,0289
Variância	1558,755	720,1427
Observações	38	29
Hipótese da diferença de média	0	
gl	64	
Stat t	3,055581	
P(T<=t) uni-caudal	0,001637	
t crítico uni-caudal	1,669014	
P(T<=t) bi-caudal	0,003274	
t crítico bi-caudal	1,997728	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	42,82477	31,72799
Variância	1558,755	920,9678
Observações	38	24
gl	37	23
F	1,692518	
P(F<=f) uni-caudal	0,092512	
F crítico uni-caudal	1,925486	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	42,82477	31,72799
Variância	1517,735	920,9678
Observações	39	24
Variância agrupada	1292,724	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	61	
Stat t	1,18963	
P(T<=t) uni-caudal	0,119401	
t crítico uni-caudal	1,670219	
P(T<=t) bi-caudal	0,238802	
t crítico bi-caudal	1,999624	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	18,02889641	31,727989
Variância	720,1427274	920,96784
Observações	29	24
gl	28	23
F	0,781941229	
P(F<=f) uni-caudal	0,724329502	
F crítico uni-caudal	0,506727105	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	18,02889641	31,727989
Variância	720,1427274	920,96784
Observações	29	24
Variância agrupada	810,7109168	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	51	
Stat t	-1,74351411	
P(T<=t) uni-caudal	0,043634875	
t crítico uni-caudal	1,675284693	
P(T<=t) bi-caudal	0,08726975	
t crítico bi-caudal	2,007582225	

TABELA A.30 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA %REMOÇÃO DA DQO TOTAL NA ESTAÇÃO PILOTO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	45,74518	43,12438
Variância	1495,368	1042,549
Observações	38	29
gl	37	28
F	1,434338	
P(F<=f) uni-caudal	0,162781	
F crítico uni-caudal	1,832298	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	45,74518	43,12438
Variância	1495,368	1042,549
Observações	38	29
Variância agrupada	1300,308	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	65	
Stat t	0,294758	
P(T<=t) uni-caudal	0,384559	
t crítico uni-caudal	1,668636	
P(T<=t) bi-caudal	0,769118	
t crítico bi-caudal	1,997137	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	45,74518434	37,821702
Variância	1495,368139	843,71336
Observações	38	24
gl	37	23
F	1,772365123	
P(F<=f) uni-caudal	0,074897499	
F crítico uni-caudal	1,925485549	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	45,74518434	37,821702
Variância	1495,368139	843,71336
Observações	38	24
Variância agrupada	1245,567142	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	60	
Stat t	0,861061334	
P(T<=t) uni-caudal	0,196316136	
t crítico uni-caudal	1,670648544	
P(T<=t) bi-caudal	0,392632272	
t crítico bi-caudal	2,000297172	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	43,12438	37,82170217
Variância	1042,549	843,7133634
Observações	29	24
gl	28	23
F	1,235667	
P(F<=f) uni-caudal	0,304623	
F crítico uni-caudal	1,973447	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	45,74518	37,82170217
Variância	1495,368	843,7133634
Observações	38	24
Variância agrupada	1245,567	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	60	
Stat t	0,861061	
P(T<=t) uni-caudal	0,196316	
t crítico uni-caudal	1,670649	
P(T<=t) bi-caudal	0,392632	
t crítico bi-caudal	2,000297	

TABELA A.31 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA CARGA ORGÂNICA NO REATOR METANOGENÉTICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	2,192783	2,620932
Variância	1,281643	0,64401
Observações	41	30
gl	40	29
F	1,990098	
P(F<=f) uni-caudal	0,028093	
F crítico uni-caudal	1,805525	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	2,192783	2,620932
Variância	1,281643	0,64401
Observações	41	30
Hipótese da diferença de média	0	
gl	69	
Stat t	-1,86458	
P(T<=t) uni-caudal	0,033247	
t crítico uni-caudal	1,667238	
P(T<=t) bi-caudal	0,066494	
t crítico bi-caudal	1,994945	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	2,192783	4,03804913
Variância	1,281643	2,67350334
Observações	41	26
gl	40	25
F	0,479387	
P(F<=f) uni-caudal	0,972645	
F crítico uni-caudal	0,534245	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	2,192783	4,03804913
Variância	1,281643	2,67350334
Observações	41	26
Variância agrupada	1,816974	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	65	
Stat t	-5,46042	
P(T<=t) uni-caudal	4E-07	
t crítico uni-caudal	1,668636	
P(T<=t) bi-caudal	8E-07	
t crítico bi-caudal	1,997137	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	2,62093182	4,038049126
Variância	0,64401015	2,673503343
Observações	30	26
gl	29	25
F	0,24088623	
P(F<=f) uni-caudal	0,99972281	
F crítico uni-caudal	0,51933569	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	2,62093182	4,038049126
Variância	0,64401015	2,673503343
Observações	30	26
Variância agrupada	1,58359033	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	54	
Stat t	-4,2027898	
P(T<=t) uni-caudal	4,9799E-05	
t crítico uni-caudal	1,67356575	
P(T<=t) bi-caudal	9,9598E-05	
t crítico bi-caudal	2,00488103	

TABELA A.32 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA RAZÃO AV/AT NO REATOR METANOGÊNICO

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	0,068442	0,215072611
Variância	0,002039	0,015385567
Observações	47	35
gl	46	34
F	0,132516	
P(F<=f) uni-caudal	1	
F crítico uni-caudal	0,579861	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	0,068442	0,215072611
Variância	0,002039	0,015385567
Observações	47	35
Variância agrupada	0,007711	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	80	
Stat t	-7,47895	
P(T<=t) uni-caudal	4,21E-11	
t crítico uni-caudal	1,664125	
P(T<=t) bi-caudal	8,41E-11	
t crítico bi-caudal	1,990065	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	0,068442	0,416253
Variância	0,002039	0,173138
Observações	47	26
gl	46	25
F	0,011776	
P(F<=f) uni-caudal	1	
F crítico uni-caudal	0,539796	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	0,068442	0,416253
Variância	0,002039	0,173138
Observações	47	26
Variância agrupada	0,062285	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	71	
Stat t	-5,70197	
P(T<=t) uni-caudal	1,26E-07	
t crítico uni-caudal	1,666599	
P(T<=t) bi-caudal	2,52E-07	
t crítico bi-caudal	1,993944	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	0,215073	0,416252826
Variância	0,015386	0,173138461
Observações	35	26
gl	34	25
F	0,088863	
P(F<=f) uni-caudal	1	
F crítico uni-caudal	0,527095	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	0,215073	0,416252826
Variância	0,015386	0,173138461
Observações	35	26
Variância agrupada	0,08223	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	59	
Stat t	-2,70973	
P(T<=t) uni-caudal	0,004401	
t crítico uni-caudal	1,671092	
P(T<=t) bi-caudal	0,008802	
t crítico bi-caudal	2,000997	

TABELA A.33 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA ESTABILIDADE DO REATOR METANOGÊNICO PELO MÉTODO RIPLEY

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	0,394814	0,424593231
Variância	0,038724	0,012092627
Observações	47	35
gl	46	34
F	3,202305	
P(F<=f) uni-caudal	0,000319	
F crítico uni-caudal	1,724548	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	1ª ETAPA	2ª ETAPA
Média	0,394814	0,424593231
Variância	0,038724	0,012092627
Observações	47	35
Hipótese da diferença de média	0	
gl	75	
Stat t	-0,87082	
P(T<=t) uni-caudal	0,193317	
t crítico uni-caudal	1,665426	
P(T<=t) bi-caudal	0,386633	
t crítico bi-caudal	1,992103	

Teste-F: duas amostras para variâncias

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	0,394814	0,381801
Variância	0,038724	0,018962
Observações	47	26
gl	46	25
F	2,042239	
P(F<=f) uni-caudal	0,028885	
F crítico uni-caudal	1,852555	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	1ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	0,394814	0,381801
Variância	0,038724	0,018962
Observações	47	26
Hipótese da diferença de média	0	
gl	67	
Stat t	0,330196	
P(T<=t) uni-caudal	0,371141	
t crítico uni-caudal	1,667916	
P(T<=t) bi-caudal	0,742282	
t crítico bi-caudal	1,996009	

Teste-F: duas amostras para variâncias

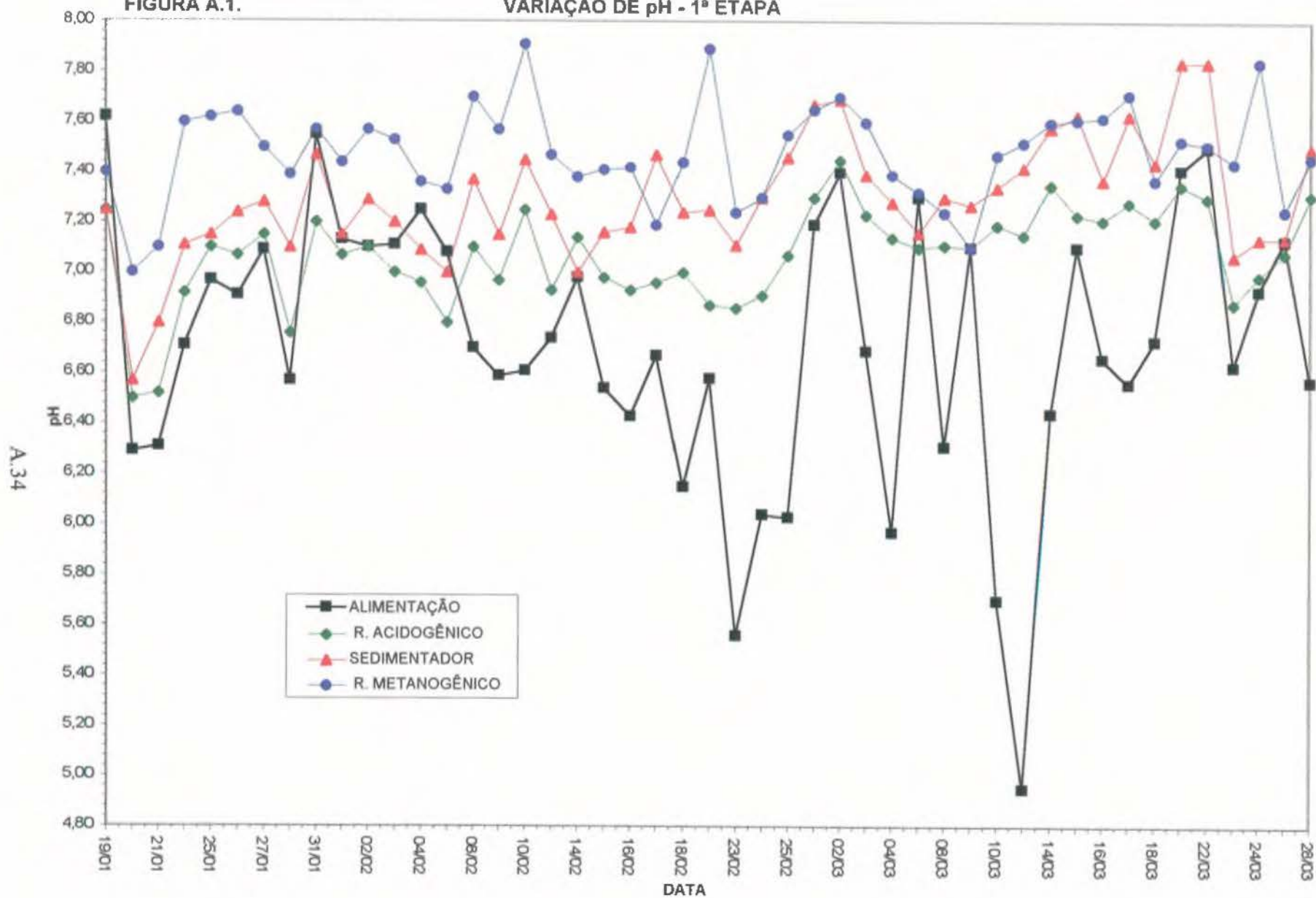
	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	0,419553	0,381800739
Variância	0,011543	0,018961678
Observações	34	26
gl	33	25
F	0,608754	
P(F<=f) uni-caudal	0,898659	
F crítico uni-caudal	0,525697	

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	2ª ETAPA	3ª ETAPA
Média	0,424593	0,381800739
Variância	0,012093	0,018961678
Observações	35	26
Variância agrupada	0,015003	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	59	
Stat t	1,349369	
P(T<=t) uni-caudal	0,091187	
t crítico uni-caudal	1,671092	
P(T<=t) bi-caudal	0,182374	
t crítico bi-caudal	2,000997	

FIGURA A.1.

VARIAÇÃO DE pH - 1ª ETAPA



A.34

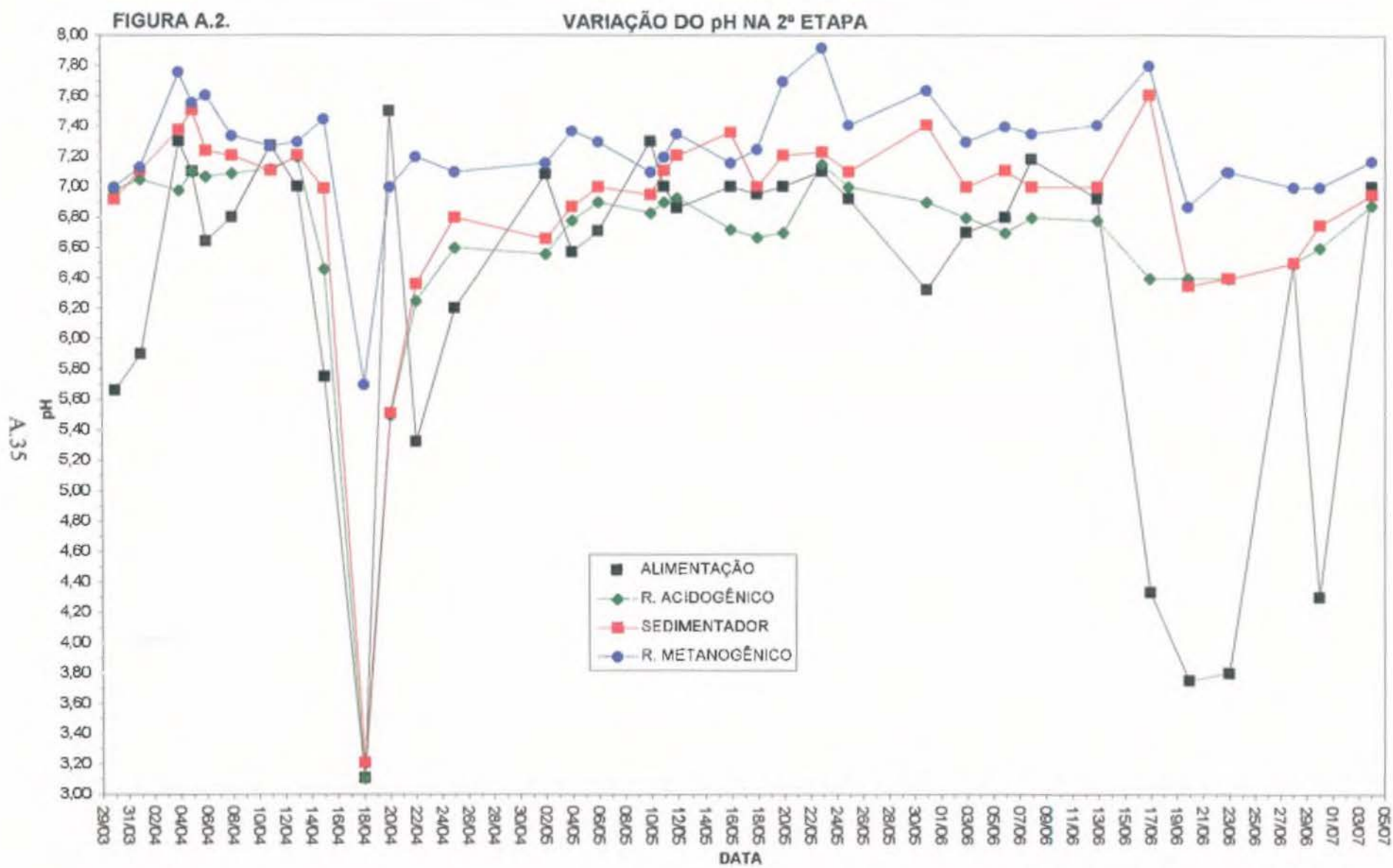


FIGURA A.3.

VARIAÇÃO DE pH NA 3ª ETAPA

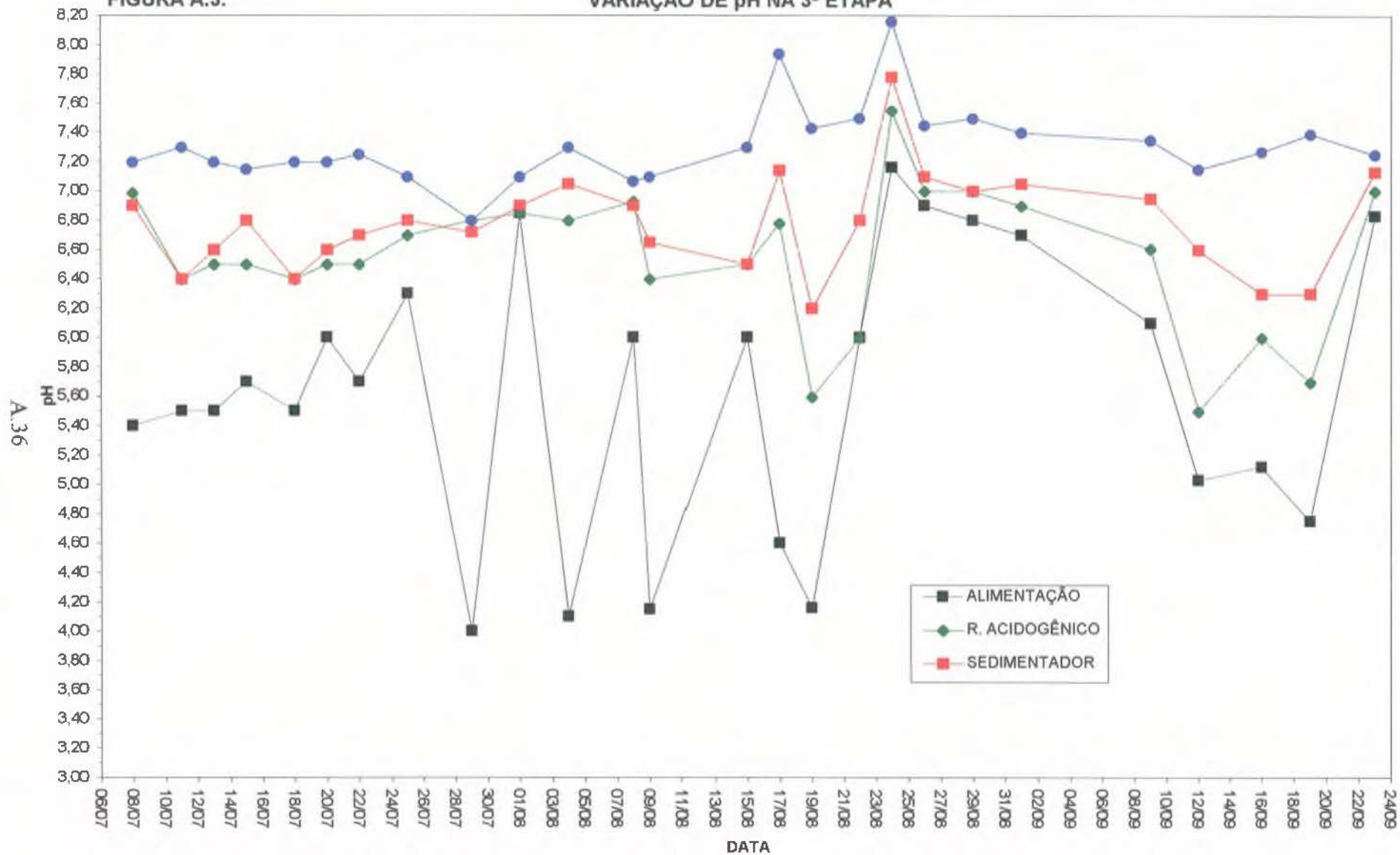
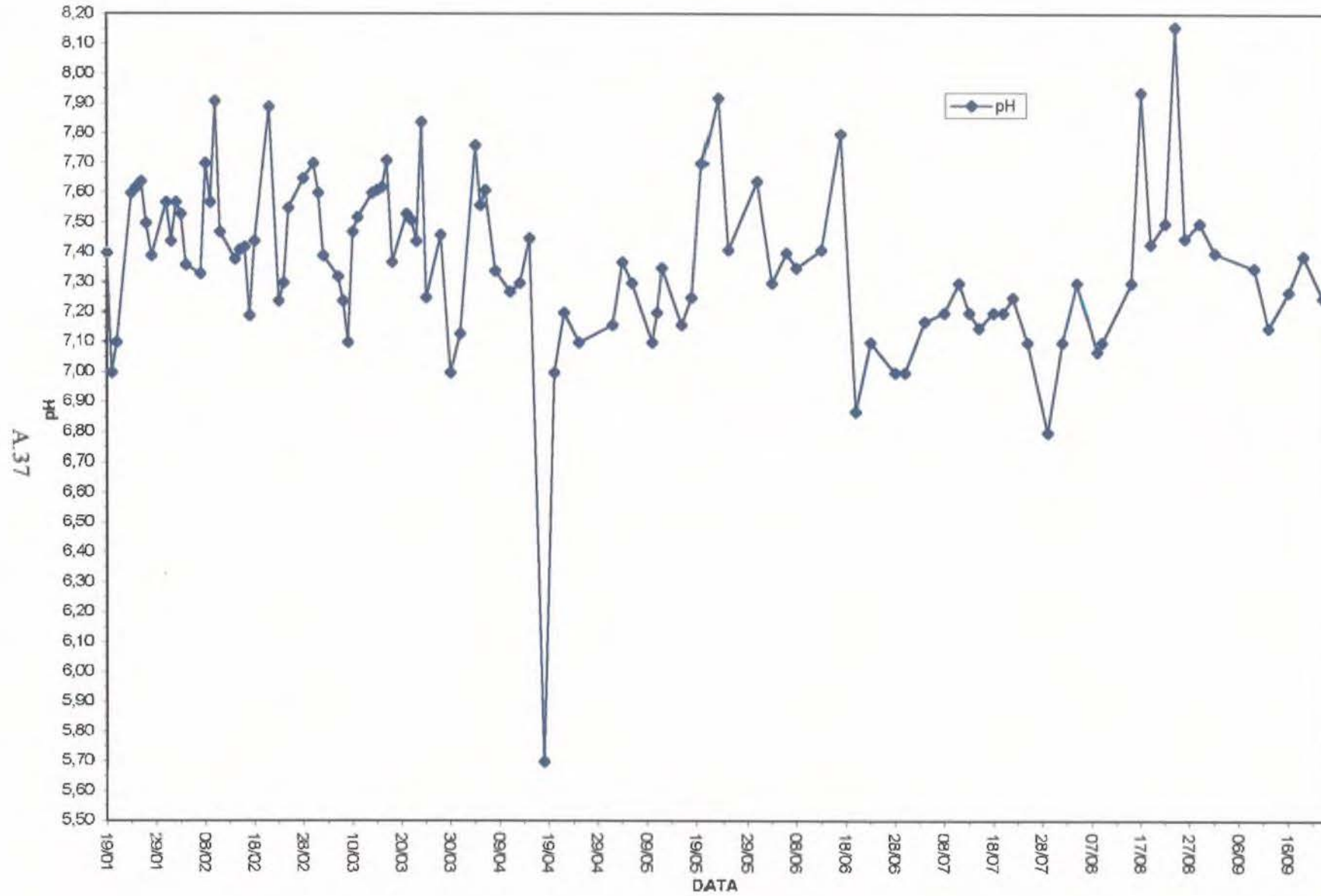


FIGURA A.4.

pH NO REATOR METANOGÊNICO



ALCALINIDADE BICARBONATO TOTAL NA 1ª ETAPA

FIGURA A.5.

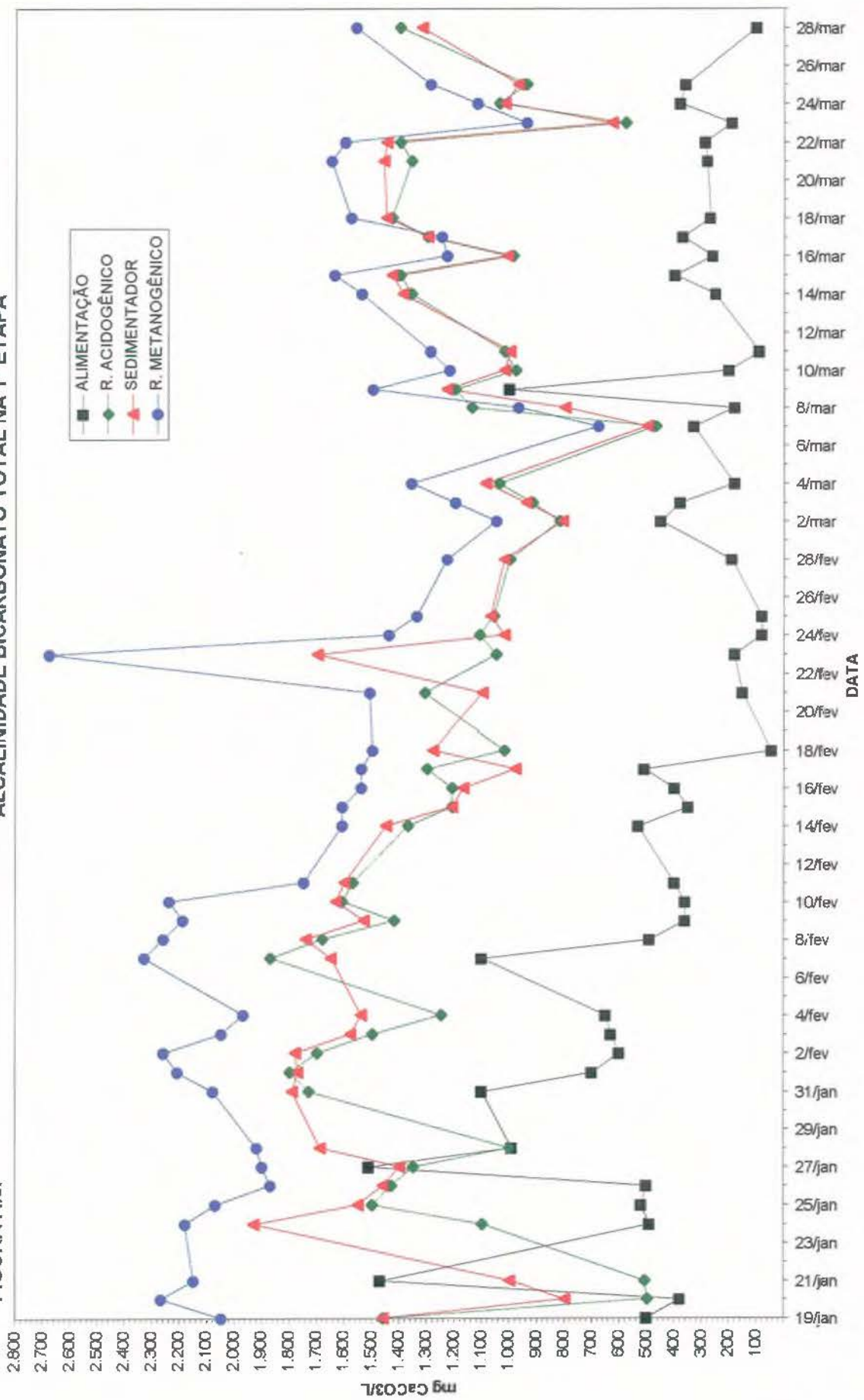


FIGURA A.6.

ALCALINIDADE BICARBONATO TOTAL NA 2ª ETAPA

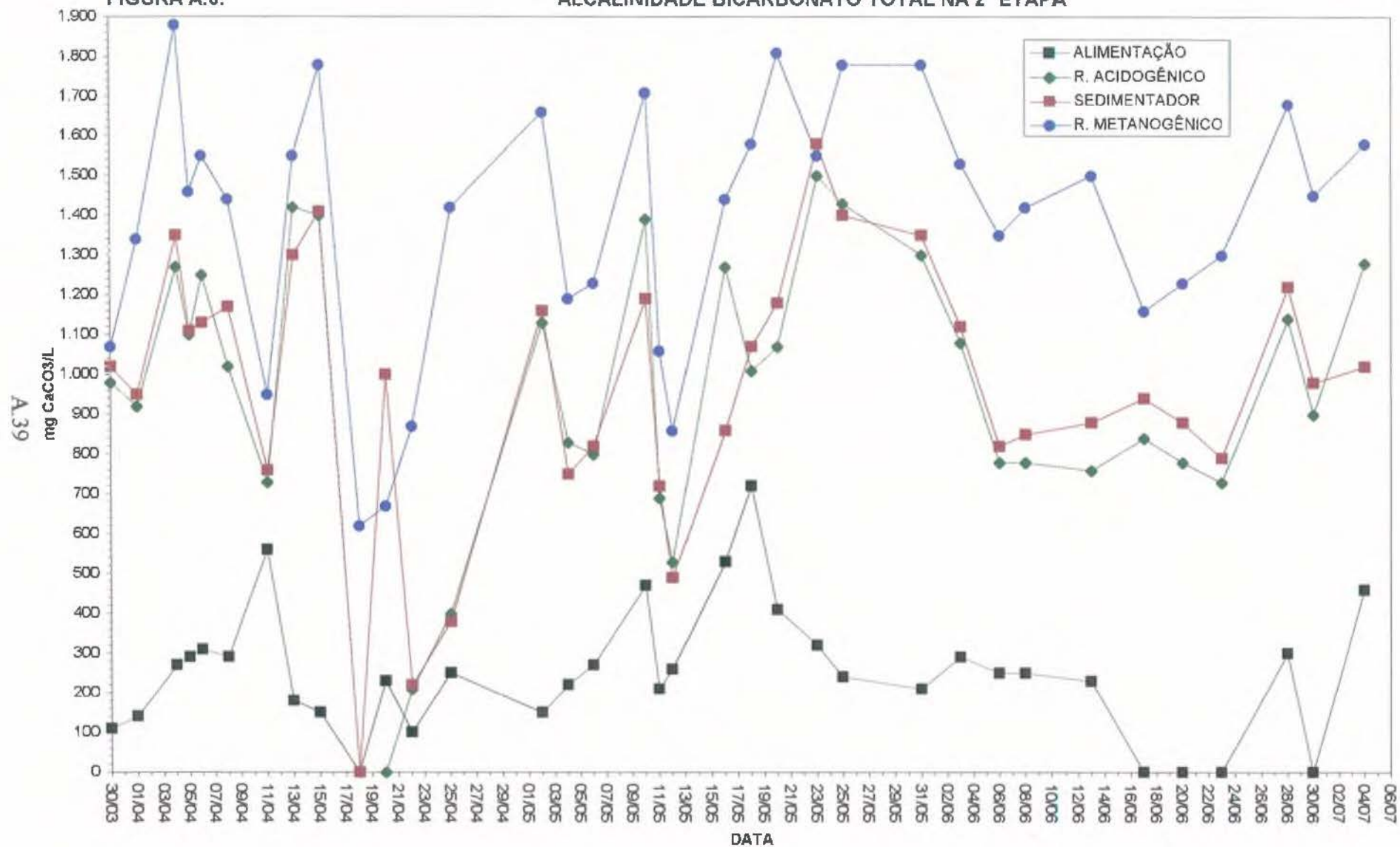


FIGURA A.7.

ALCALINIDADE BICARBONATO TOTAL NA 3ª ETAPA

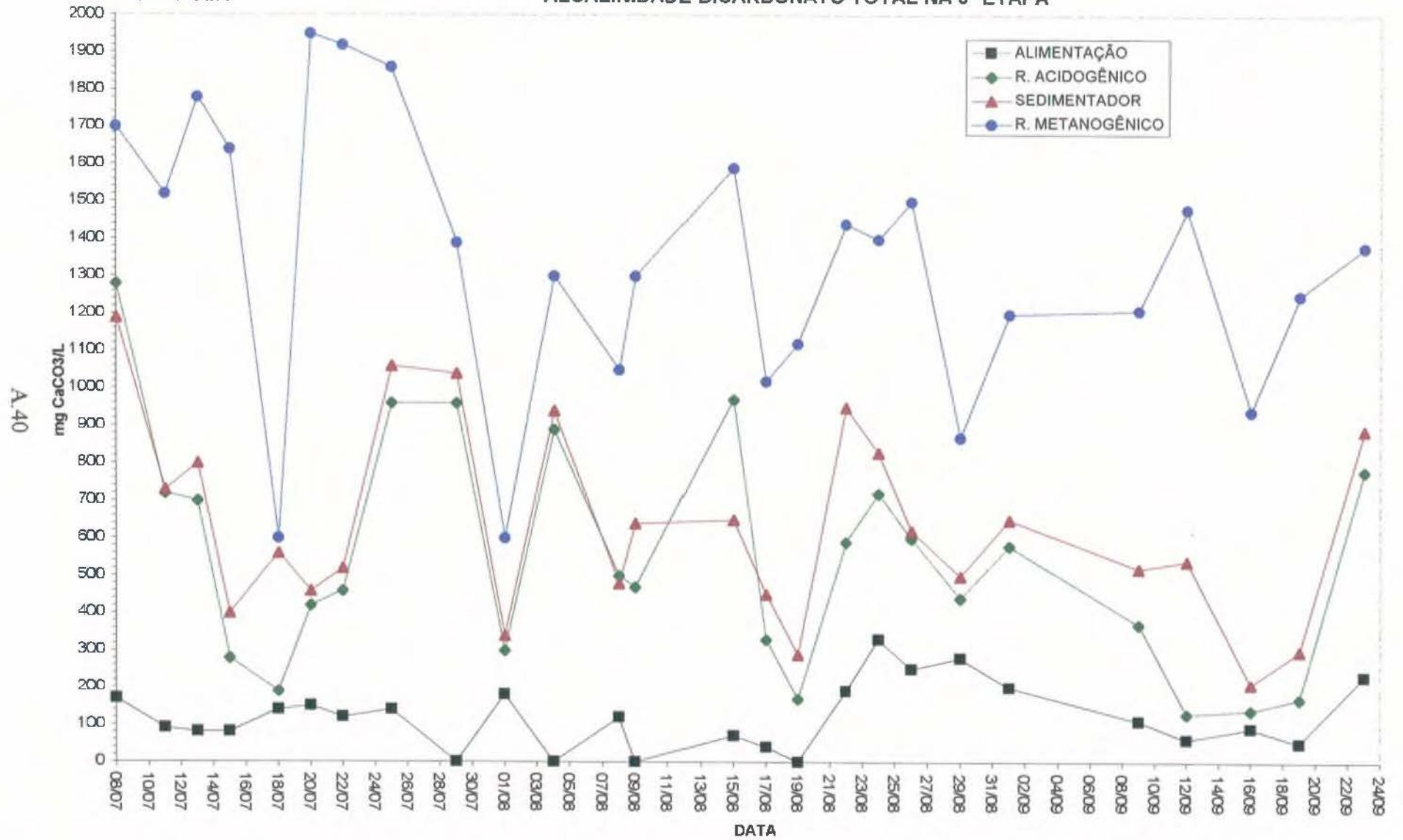


FIGURA A.8

ALCALINIDADE BICARBONATO LIVRE NA 1ª ETAPA

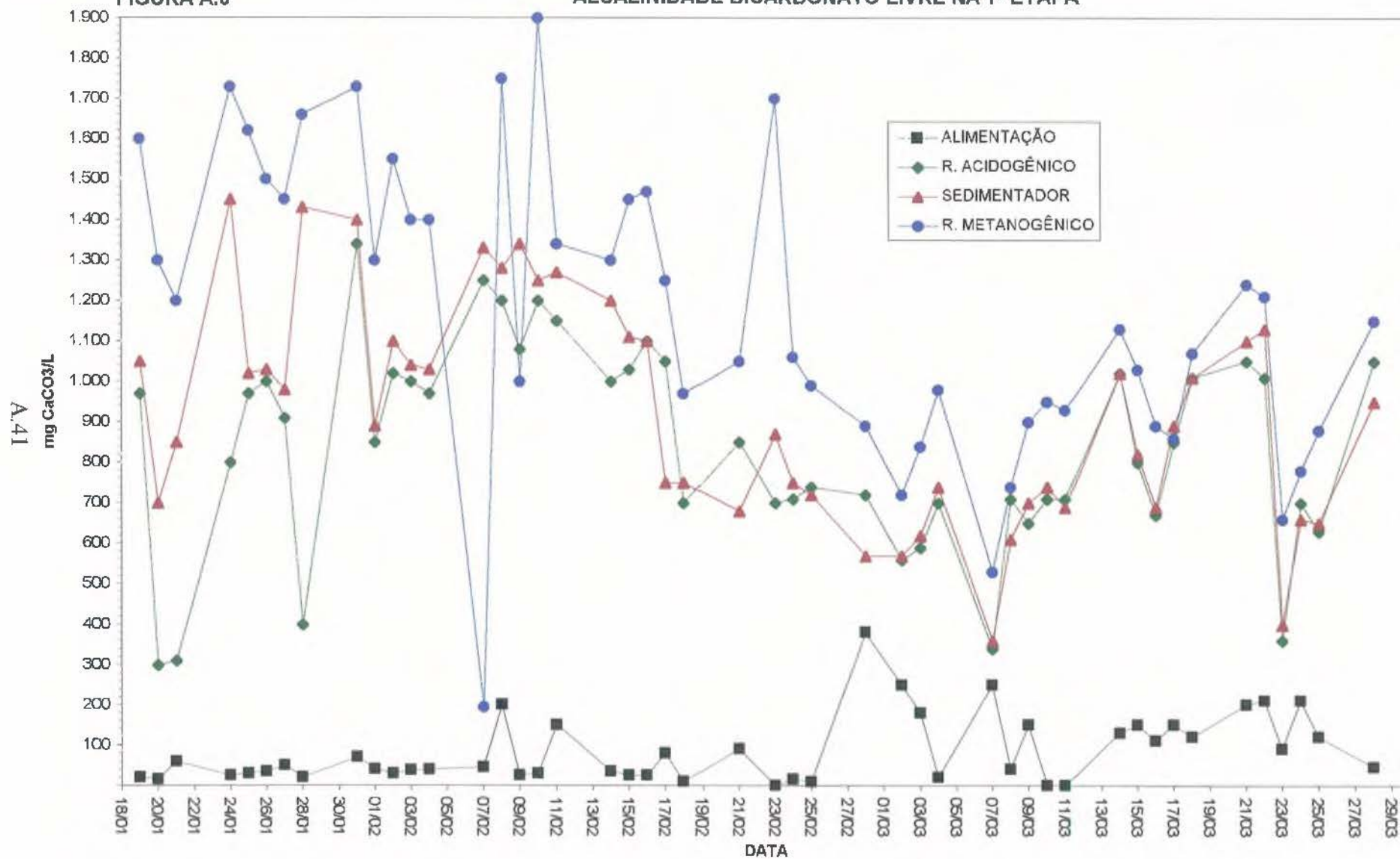


FIGURA A.9

ALCALINIDADE BICARBONATO LIVRE NA 2ª ETAPA

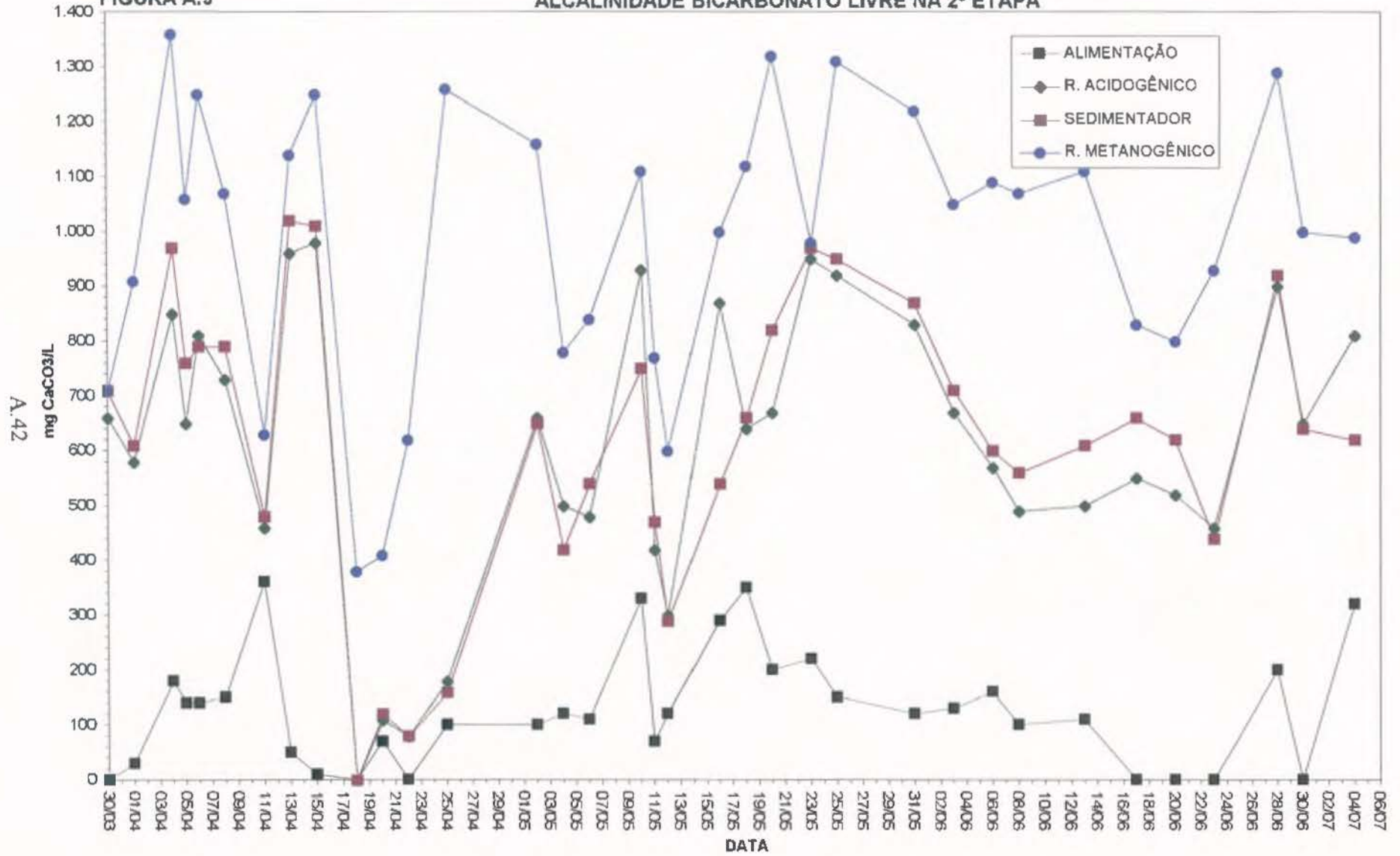


FIGURA A.10.

ALCALINIDADE BICARBONATO LIVRE NA 3ª ETAPA

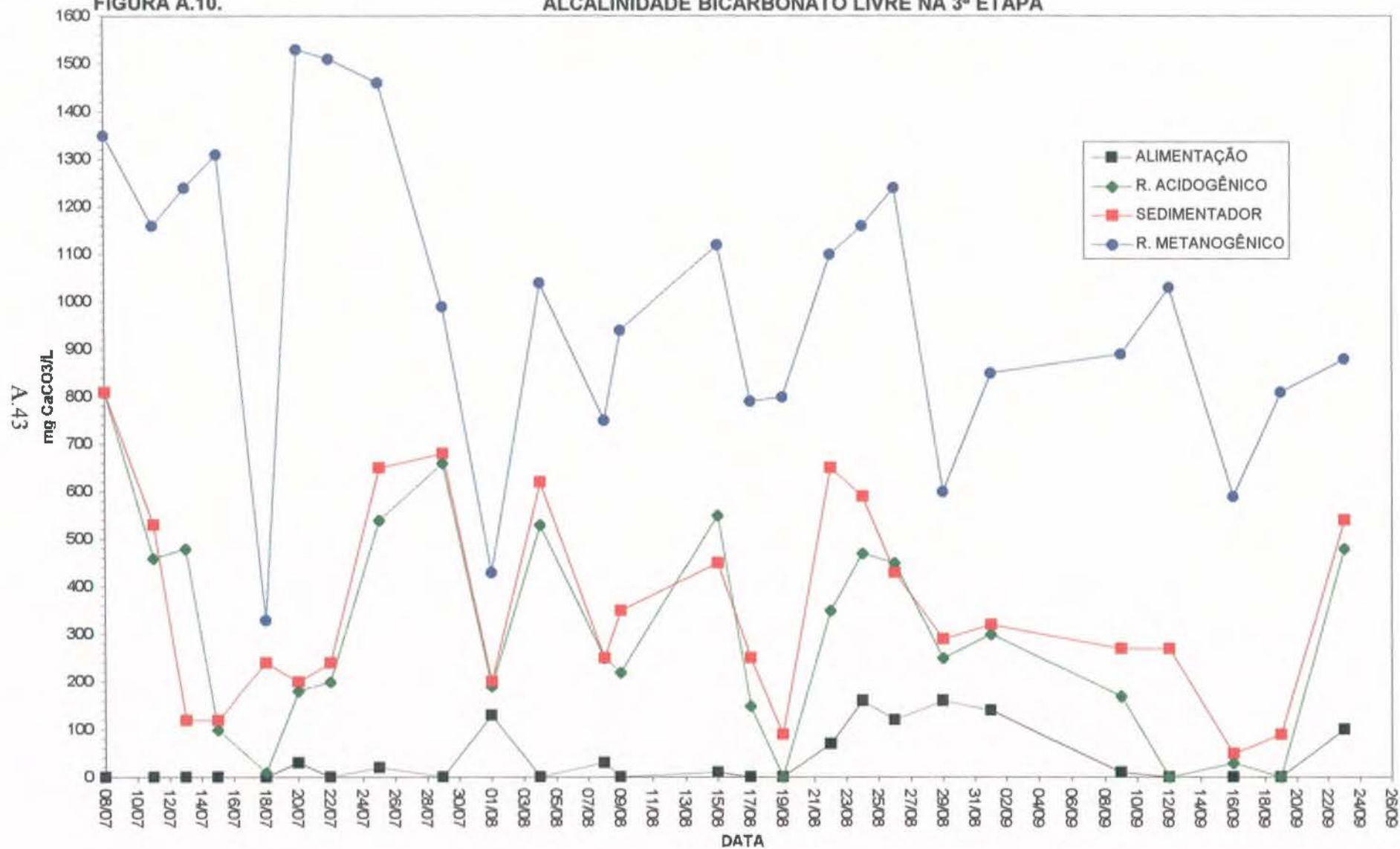


FIGURA A.11.

ÁCIDOS VOLÁTEIS NA 1ª ETAPA

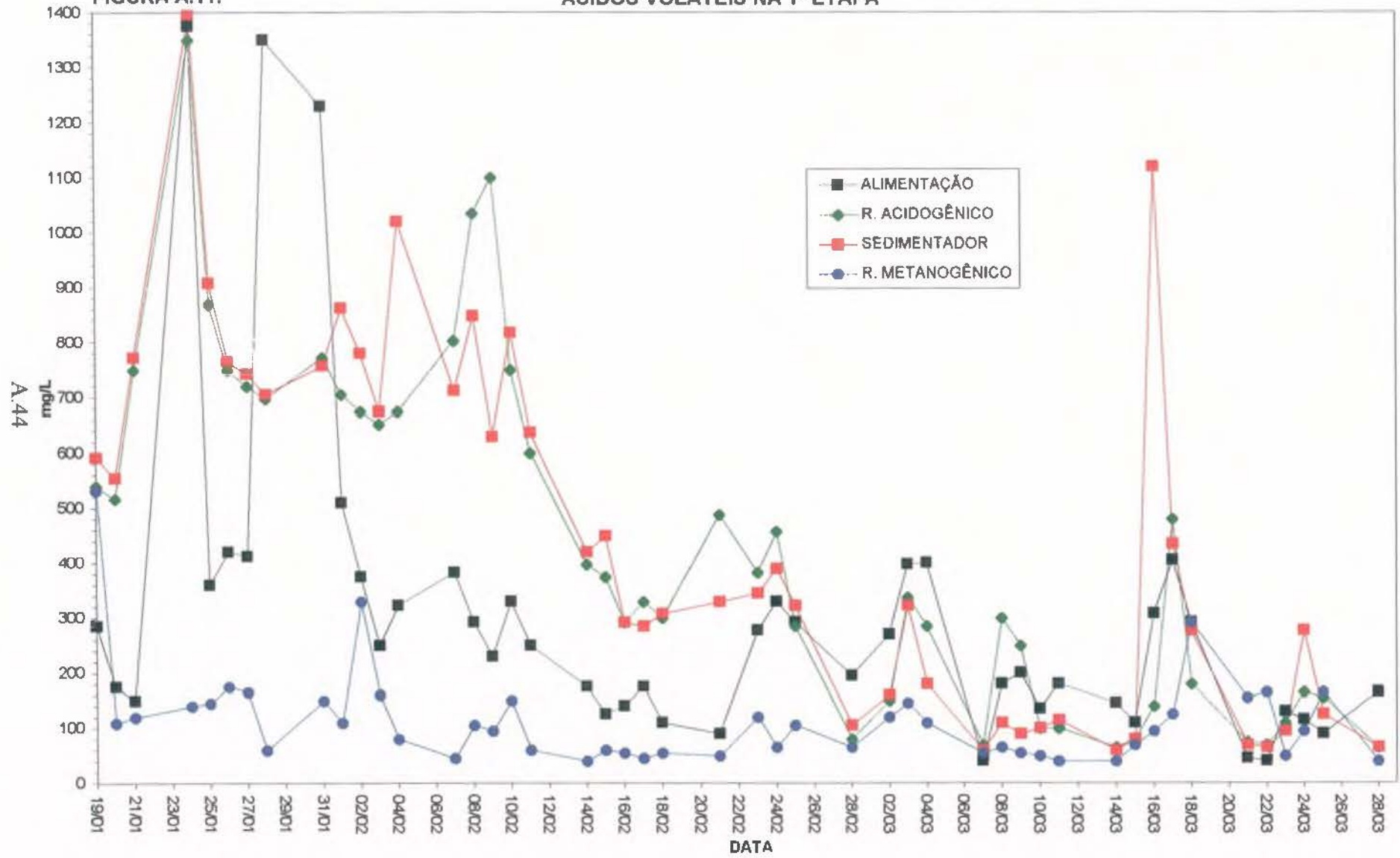


FIGURA A.12

ÁCIDOS VOLÁTEIS NA 2ª ETAPA

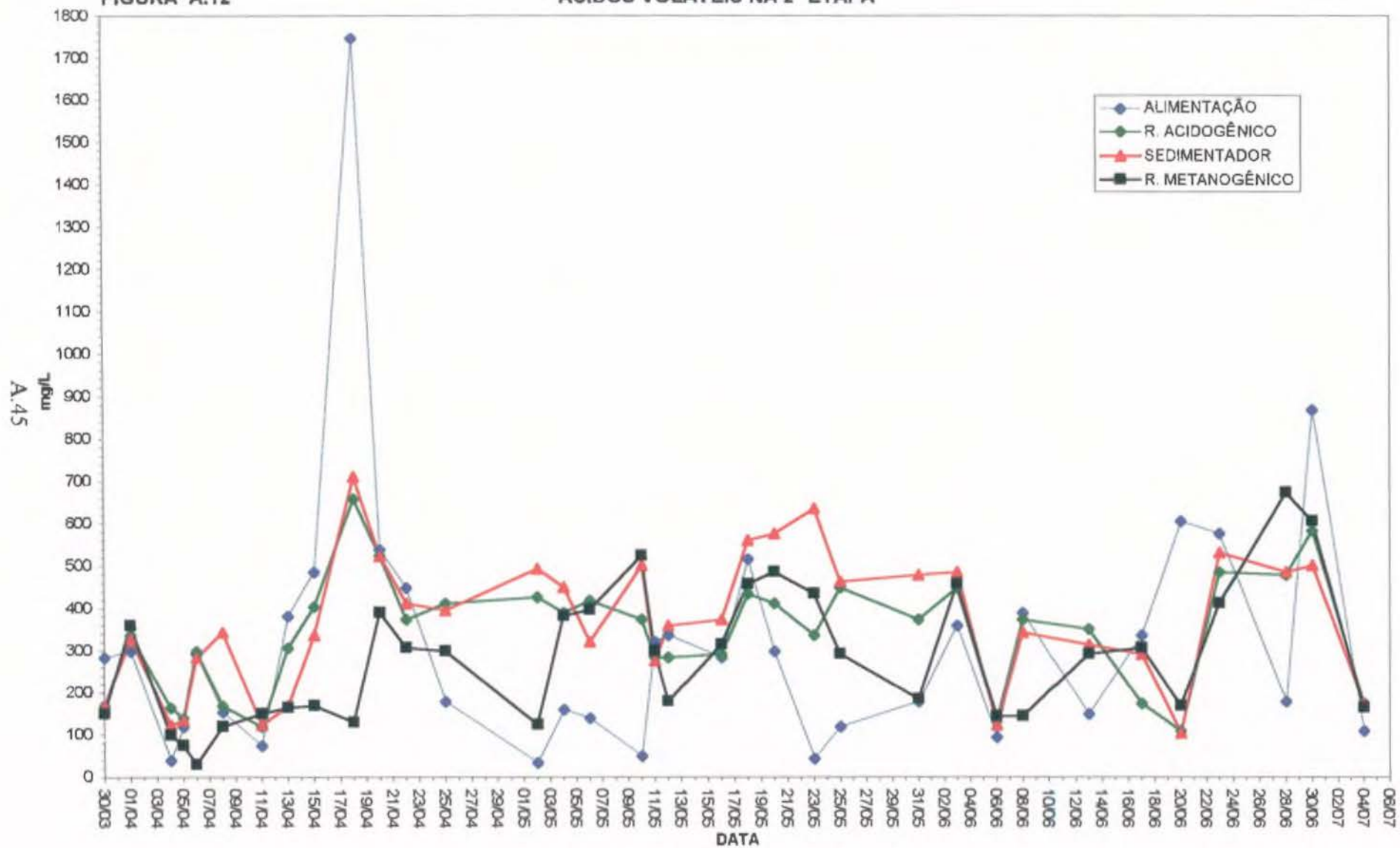


FIGURA A.13.

ÁCIDOS VOLÁTEIS NA 3ª ETAPA

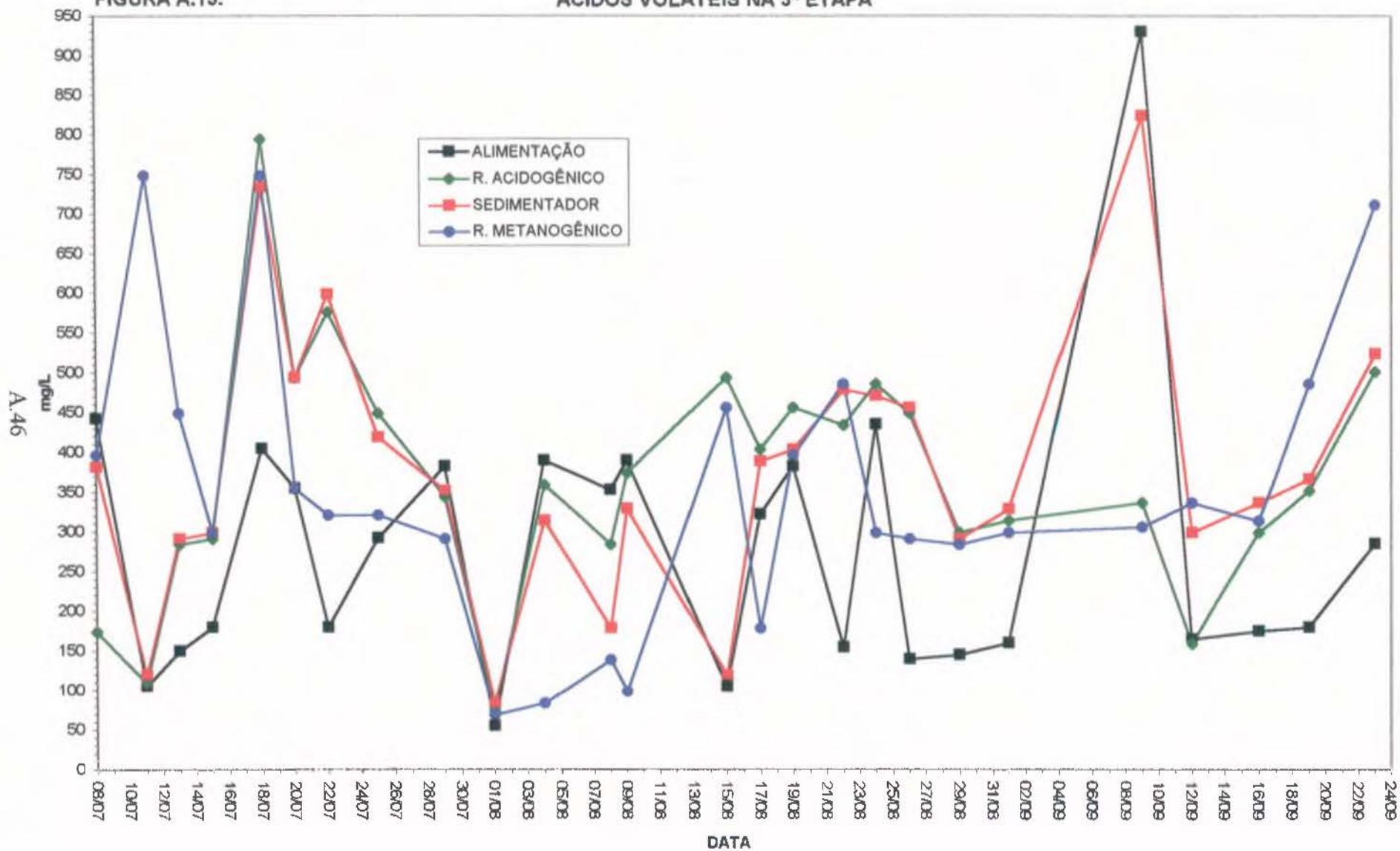


FIGURA A.14

VARIAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

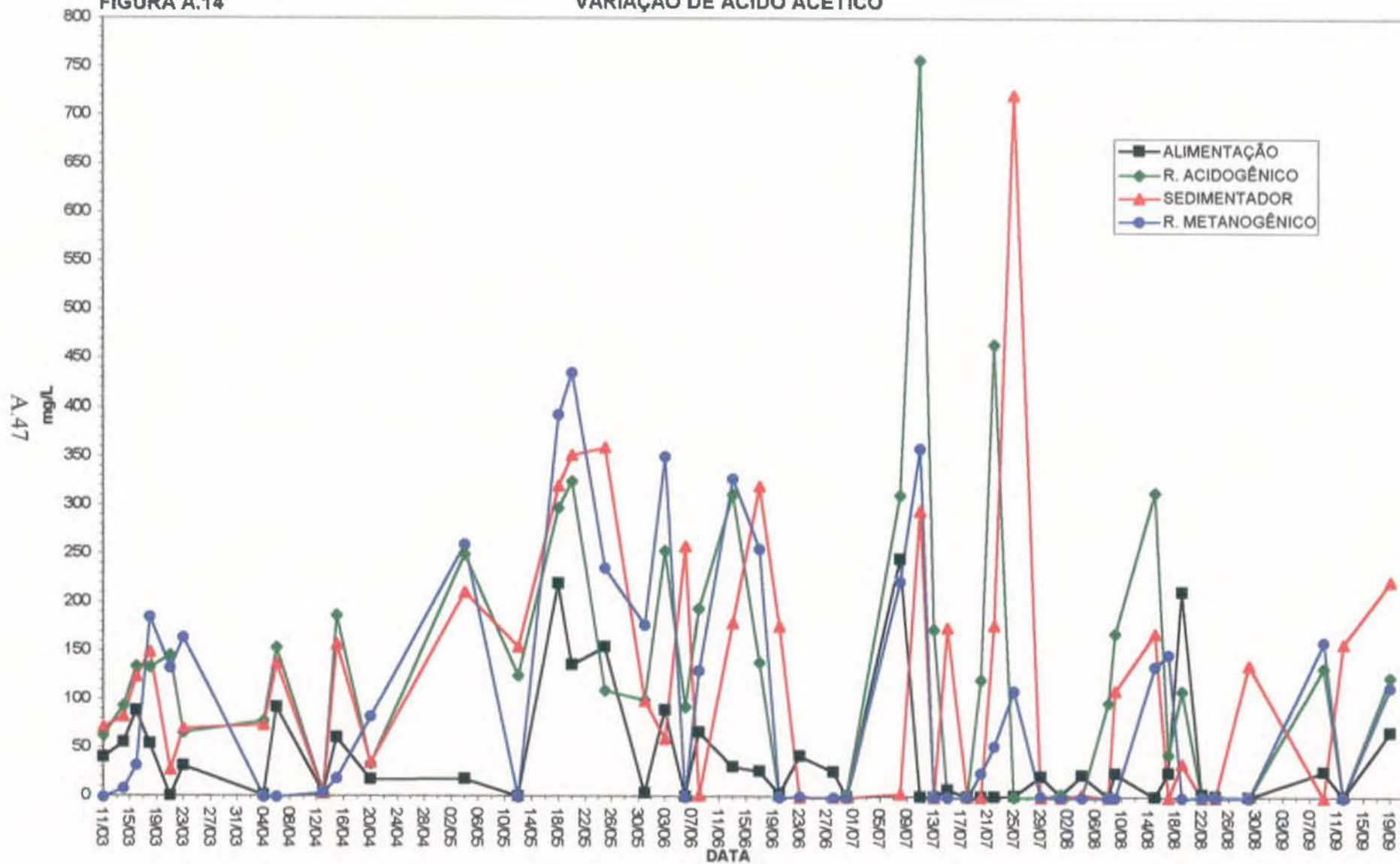


FIGURA A.15.

VARIAÇÃO DE ÁCIDO PROPÍÔNICO

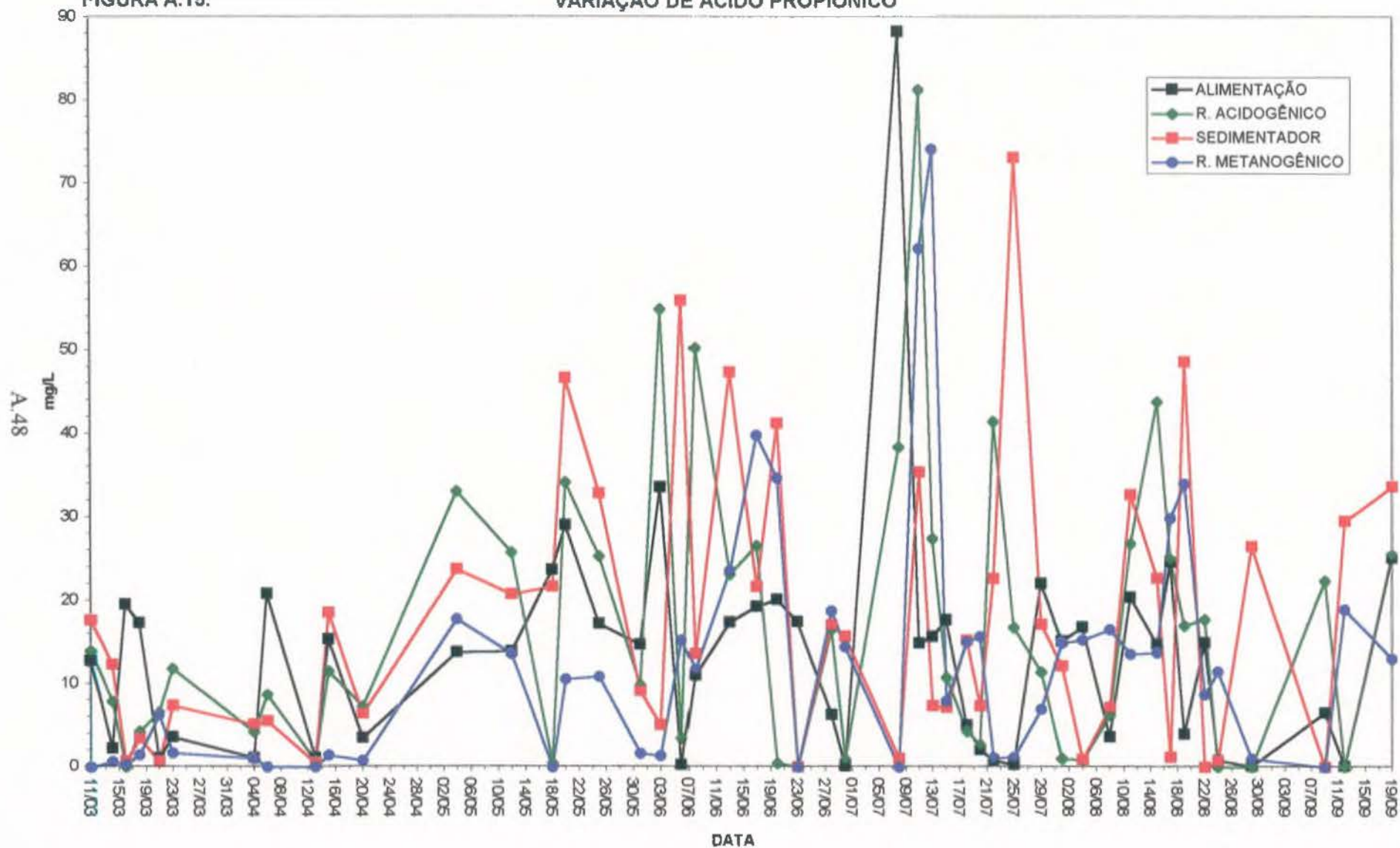
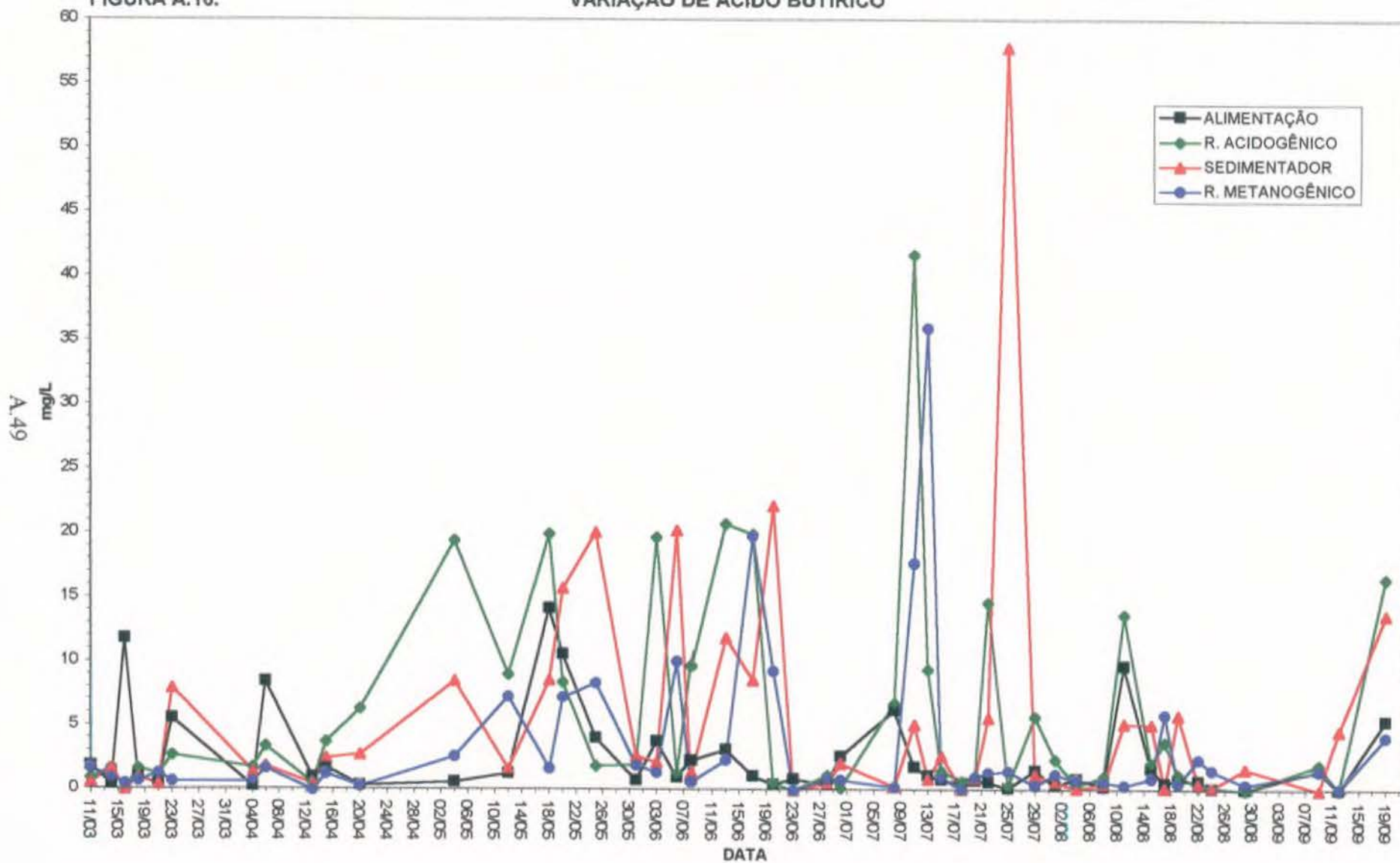


FIGURA A.16.

VARIAÇÃO DE ÁCIDO BUTÍRICO



AVIAT E AI/AP NO REATOR METANOGÊNICO

FIGURA A.17.

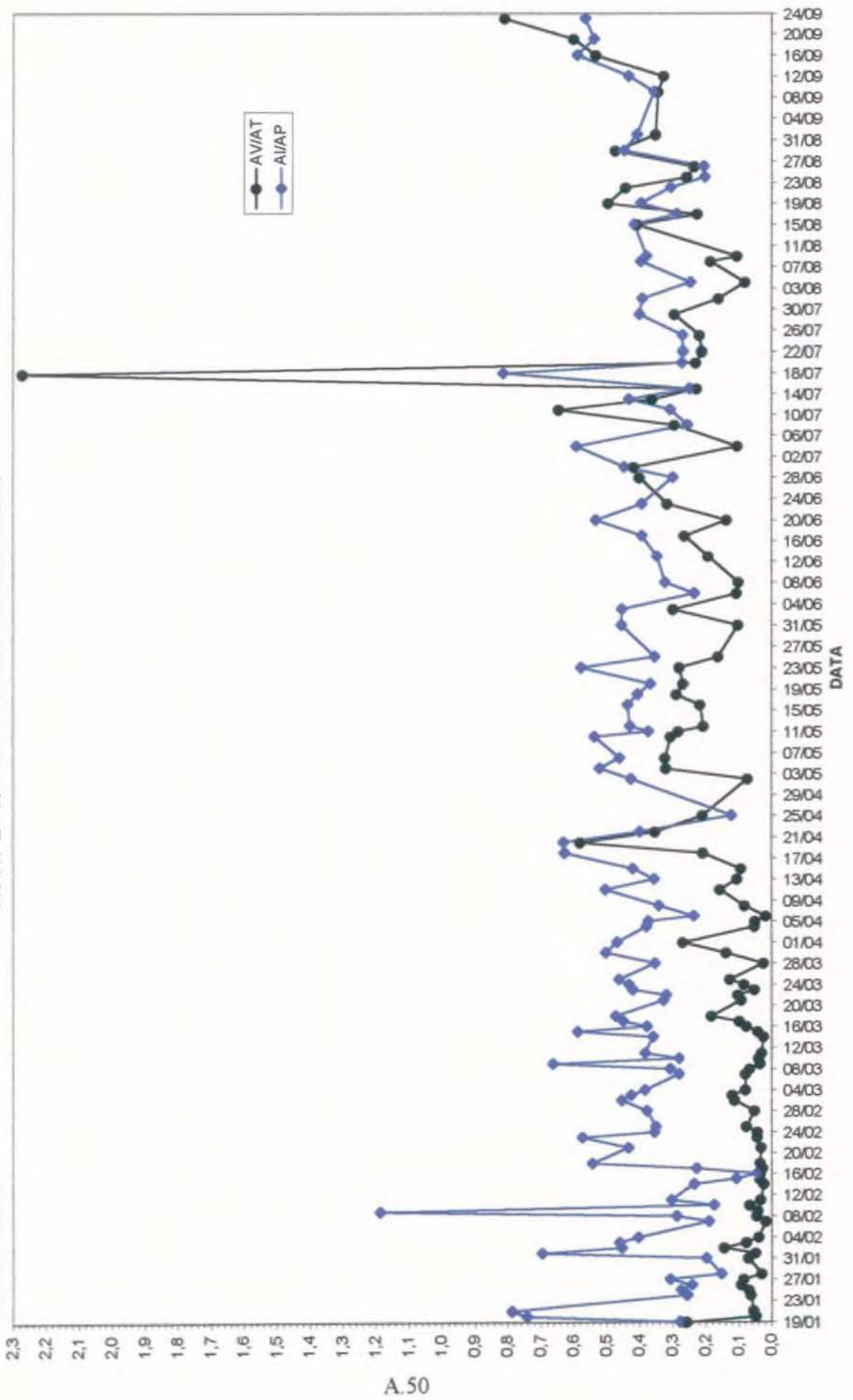


FIGURA A.18.

DQO TOTAL NA 1ª ETAPA

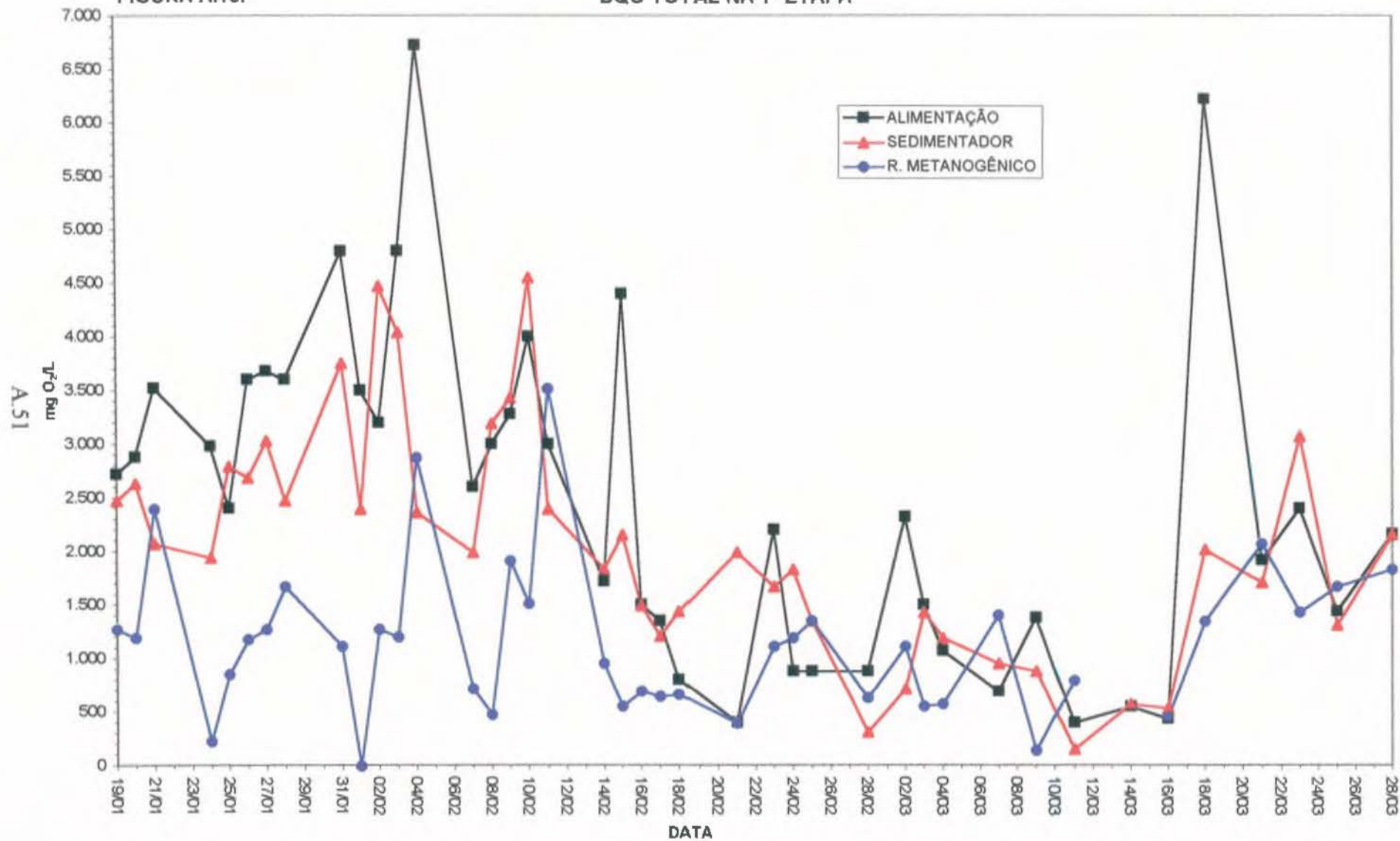


FIGURA A.19

DQO TOTAL NA 2ª ETAPA

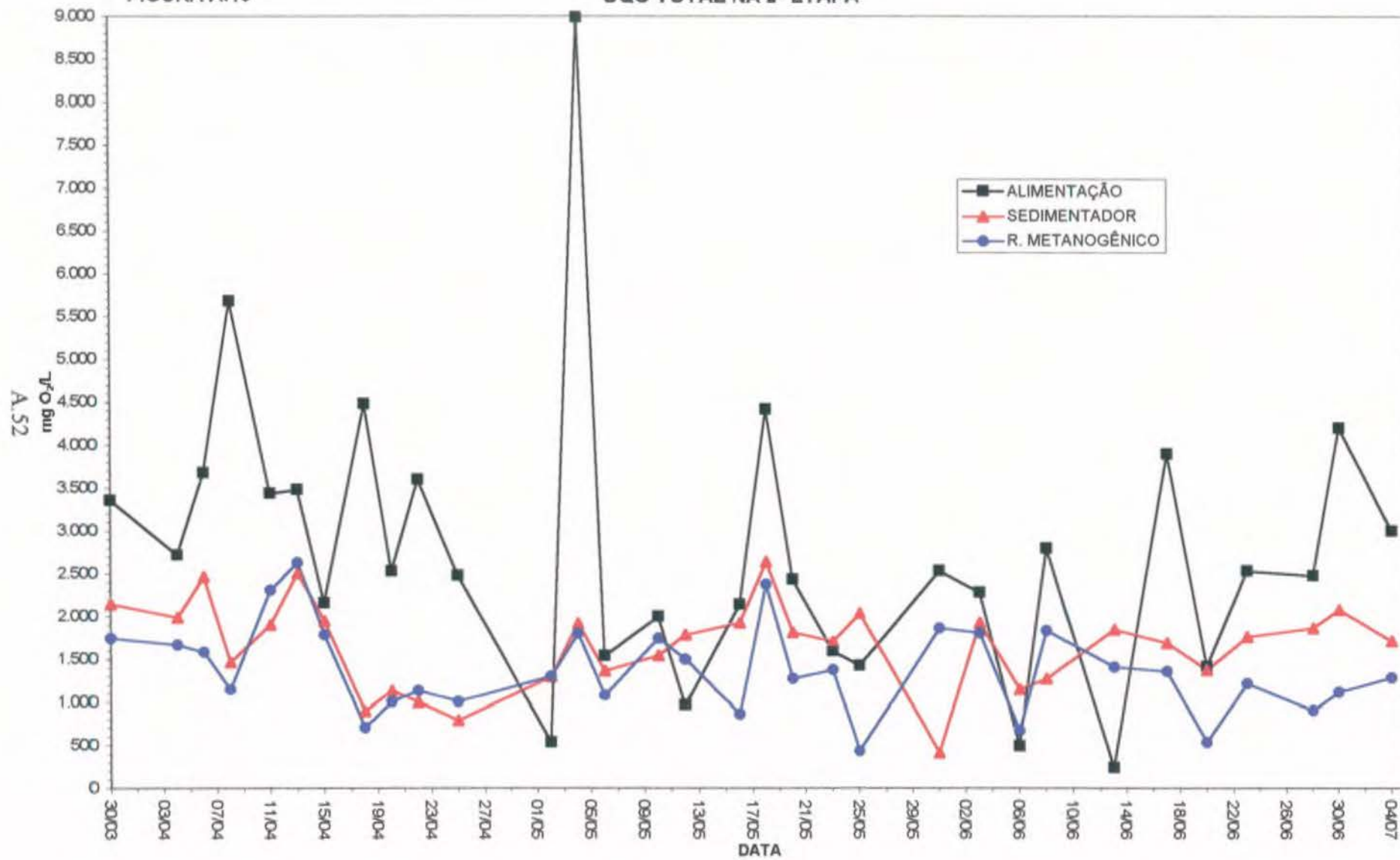


FIGURA A.20.

DQO TOTAL NA 3ª ETAPA

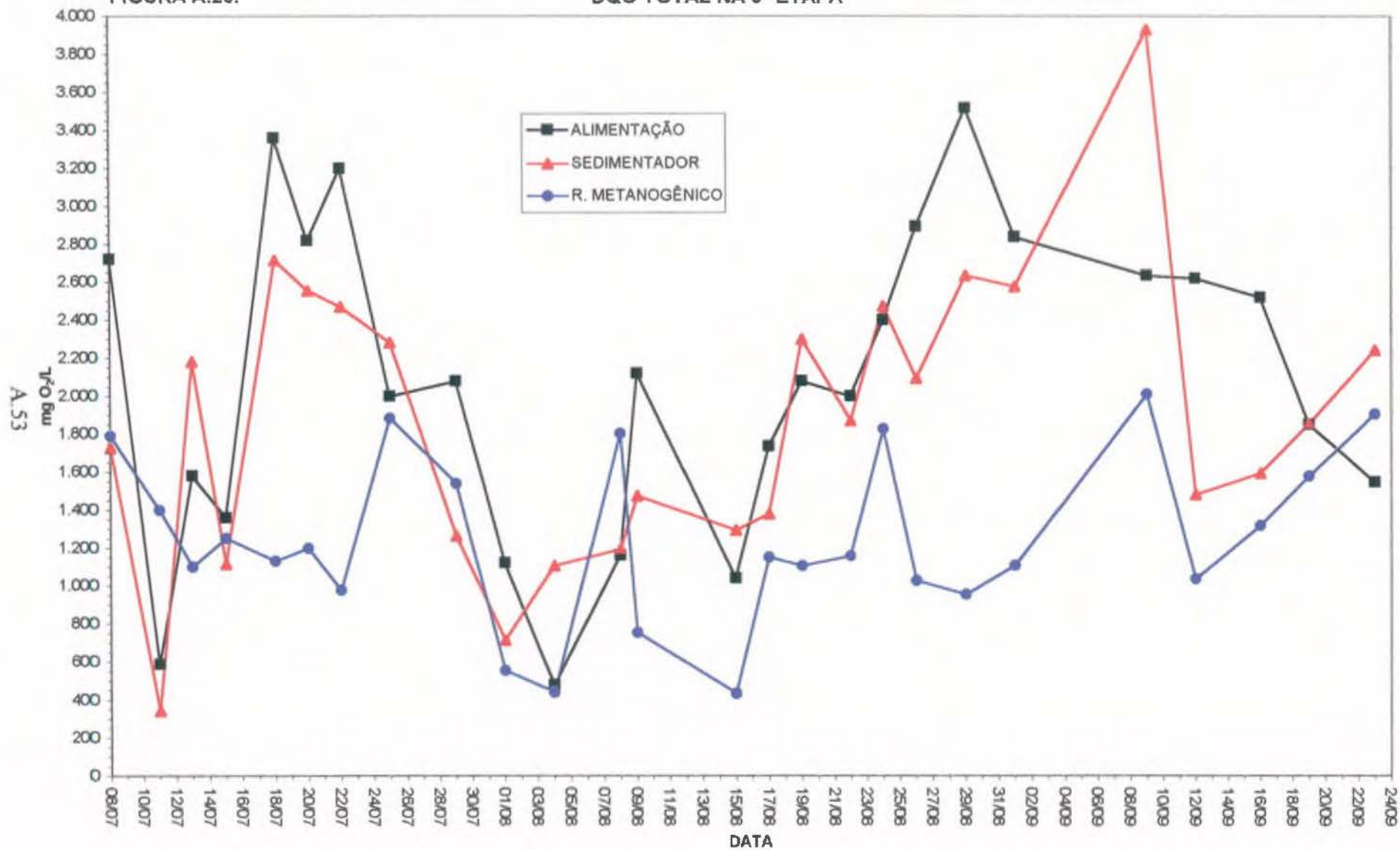


FIGURA A. 21.

DQO FILTRADA NA 1ª ETAPA

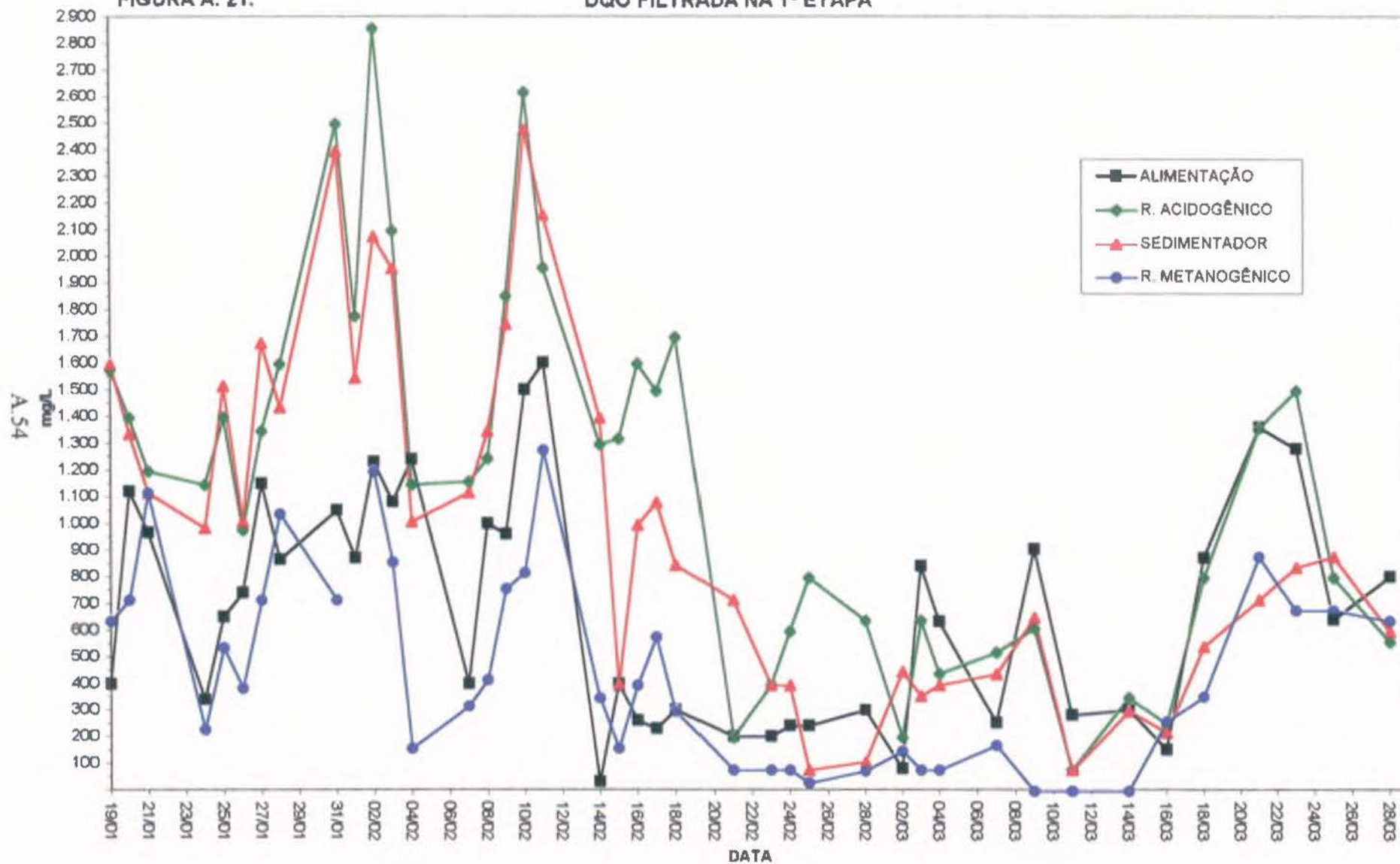


FIGURA A. 22.

DQO FILTRADA NA 2ª ETAPA

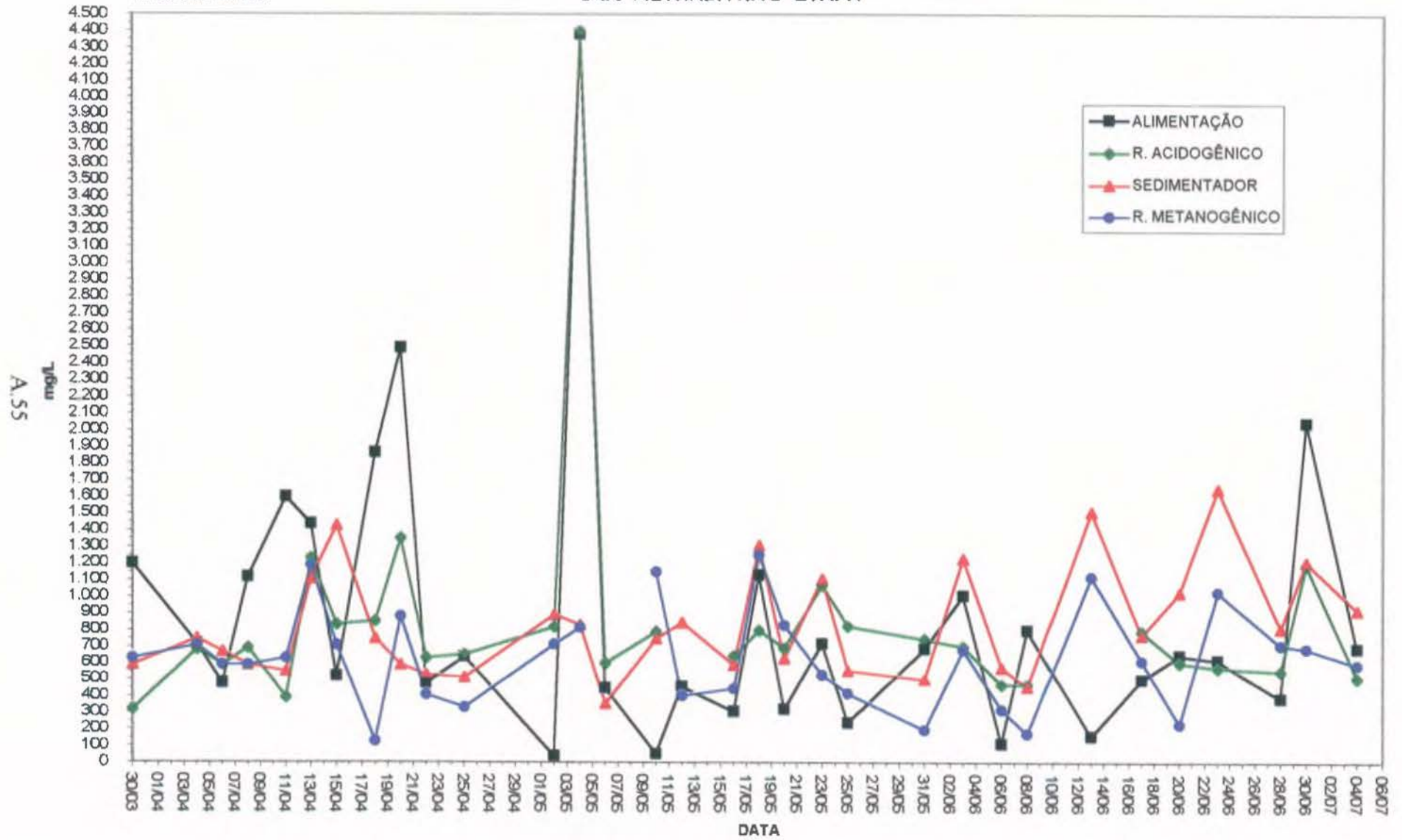


FIGURA A. 23.

DQO FILTRADA NA 3ª ETAPA

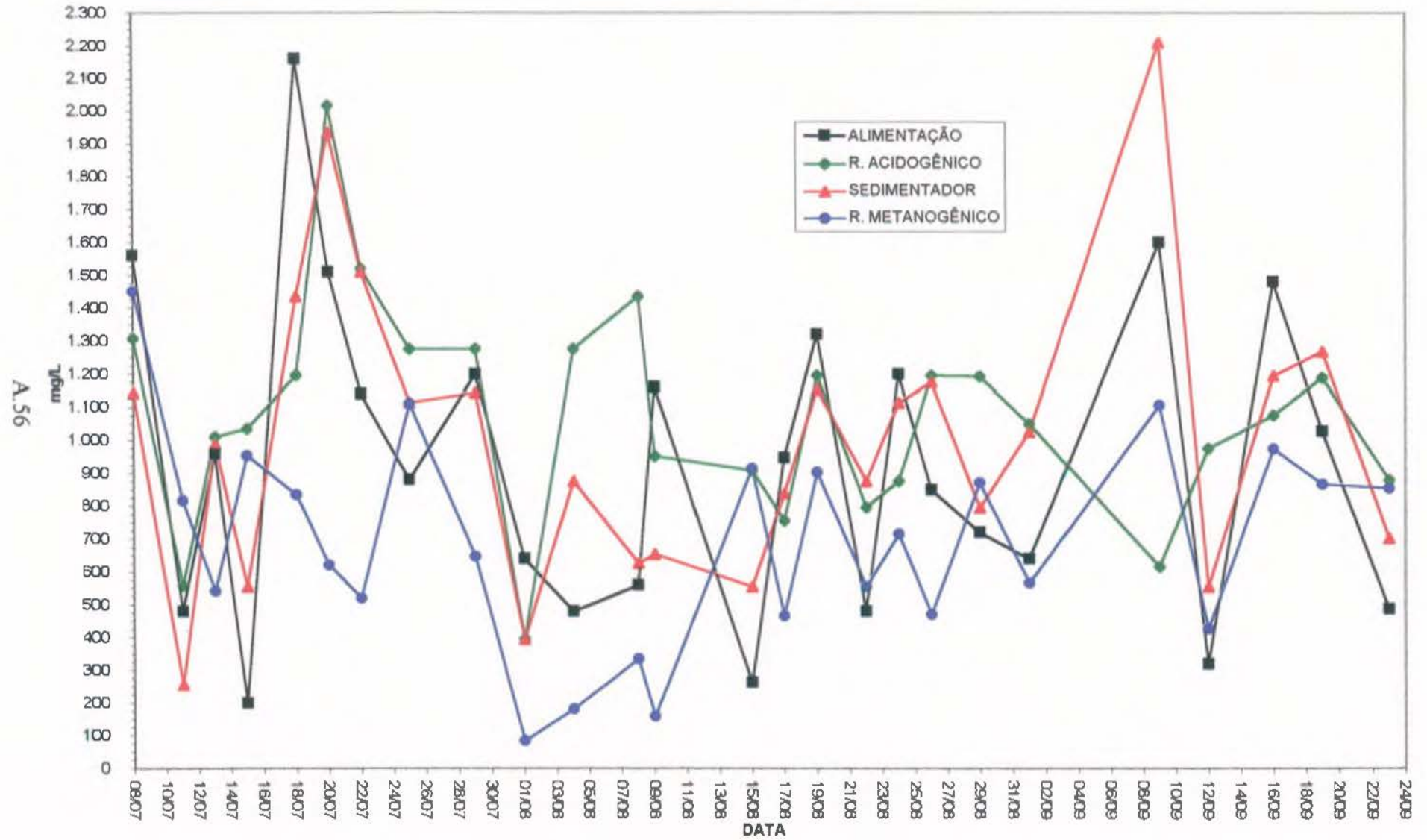


FIGURA A. 24.

SULFATO NA 1ª ETAPA

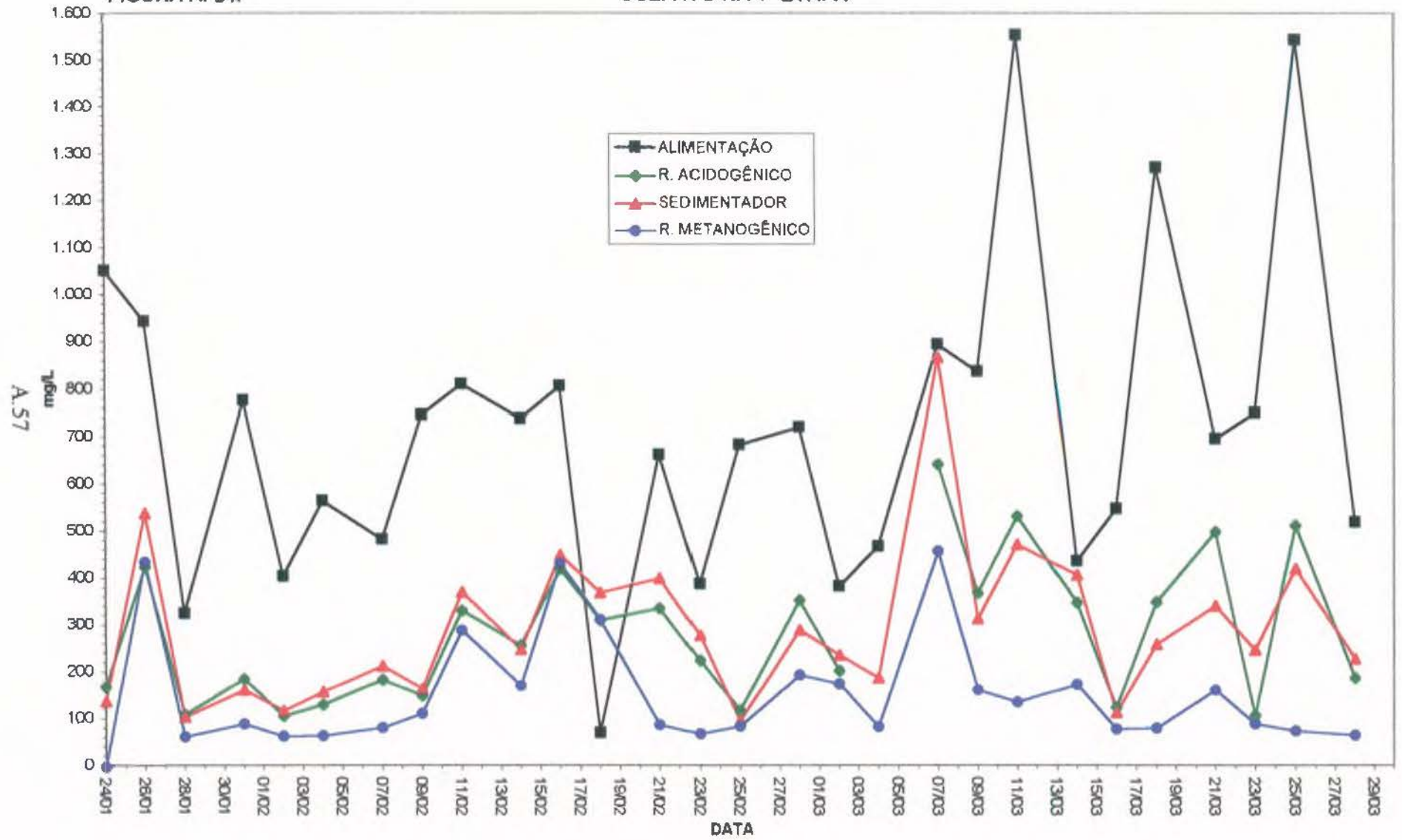
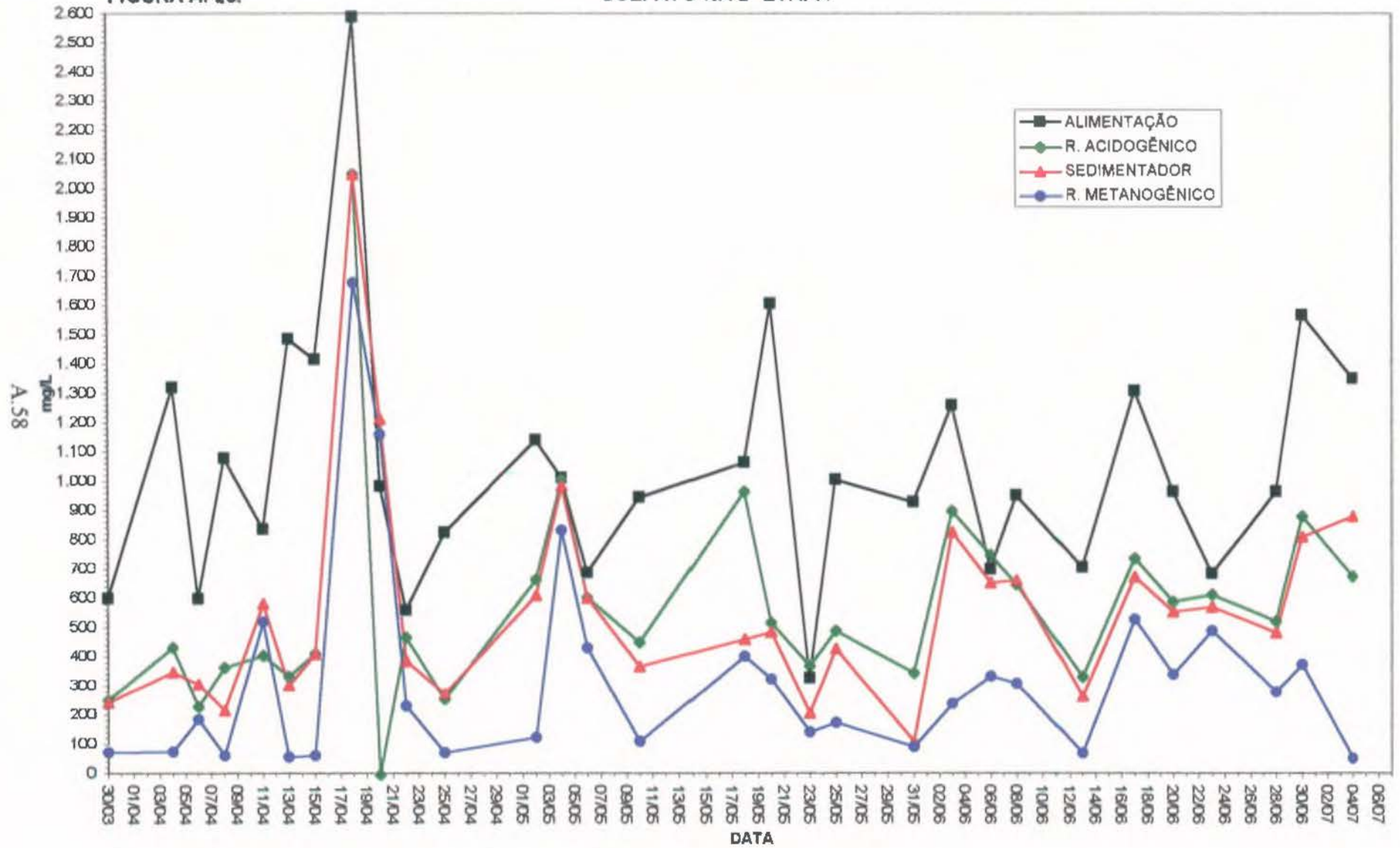
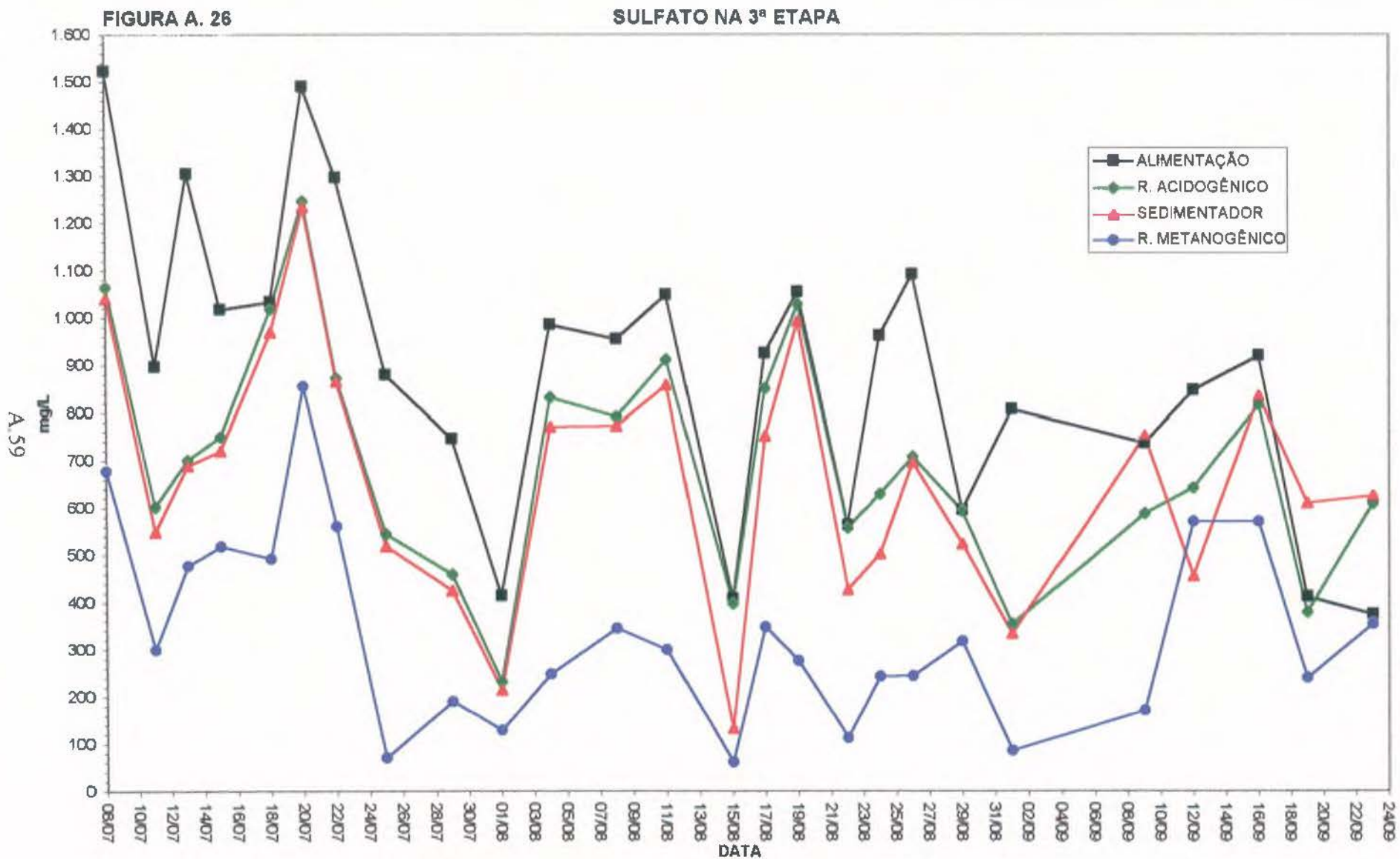


FIGURA A. 25.

SULFATO NA 2ª ETAPA





EQUIPAMENTOS

Centrífuga

Potenciômetro

Agitador magnético

Buretas de 50 mL

Becker de 100 mL

Bico de Bunsen

Tela de Amianto

Pipetas Volumétricas

Funil

TÉCNICA

- 1 - Afira o potenciômetro a pH 7,0 usando solução tampão. Lave e seque o eletrodo.
- 2 - Centrifugue a 2000 rpm durante 5 minutos a amostra de lodo digerido até obter uma quantidade aproximada de 70 a 100 mL de sobrenadante.
- 3 - Filtre o sobrenadante através de algodão recolhendo 50 mL de filtrado em cilindro graduado, colocando depois essa quantidade em Becker de 100 mL.
- 4 - Meça o pH da amostra e titule os 50 mL de amostra com H_2SO_4 0,01M até pH 4,0 (anote o volume de ácido quando o potenciômetro indicar pH=4,3). Continue adicionando excesso de ácido até pH 3,5 a 3,3. Um agitador magnético é de bastante utilidade nessa operação.
- 5 - Coloque o Becker sobre a tela de amianto e aqueça até atingir ebulição. A ebulição deve ser suave e mantida por exatamente 3 minutos. Esfrie em banho de água até a temperatura ambiente.
- 6 - Usando solução de NaOH 0,05 M leve a solução novamente a pH 4,0. Anote a leitura da bureta. Complete a titulação até pH 7,0 (se a titulação consumir mais do que 10 mL de NaOH 0,05 M, use solução mais forte, de NaOH 0,1 M).
- 7 - Calcule a alcalinidade dos ácidos voláteis (alcalinidade entre pH 4,0 e 7,0) da seguinte maneira.

Alcalinidade dos Ácidos Voláteis = (mL de NaOH 0,05 M x 2.500)/(mL da amostra)

8 - Cálculo da concentração dos ácidos Voláteis

Caso 1: alcalinidade dos ácidos voláteis é maior que 180 mg/L.

ácidos voláteis = alcalinidade dos ácidos voláteis x 1,5

Caso 2: alcalinidade dos ácidos voláteis é menor que 180 mg/L.

ácidos voláteis = alcalinidade dos ácidos voláteis x 1,0

O item 4 fornece o pH e a alcalinidade total da amostra.

Alcalinidade total = mL de H₂SO₄ 0,01 M (até pH = 4,3) x 20

A diferença entre a alcalinidade total e a alcalinidade dos ácidos voláteis é a alcalinidade dos bicarbonatos. O tempo decorrido do item 5 ao 6 é , no máximo, de 10 minutos.

Este método é bastante aproximado para operação de controle dos digestores, pois a partir dele tem-se a relação acidez/alcalinidade, mas não é suficiente para trabalhos de pesquisa

EQUIPAMENTOS

Cromatógrafo a gás

Membrana filtrante AP 040 Millipore ou similar

Tubo de ensaio com tampa

Funil de separação

Microseringa de 5 μ L

Bomba a vácuo

Kitasato

Funil de Büchner

Pipetas volumétricas

TÉCNICA

- 1 - Acidificar a amostra com ácido fórmico a 10% V/V.
- 2 - Filtrar com membrana filtrante AP 040 Millipore ou similar, para remoção de materiais que possam interferir na análise ou danificar o sistema de injeção do cromatógrafo.
- 3 - Transferir para um tubo de ensaio ou funil de separação que possa ser hermeticamente fecha-do, uma quantidade de amostra suficiente para a extração dos ácidos.
- 4 - Adicionar um volume igual de éter dietílico e inverter o tubo dez vezes, e abrir para aliviar a pressão ocasionada pelo éter. Repetir esta operação até que ocorra o equilíbrio de pressões.
- 5 - Após, deixe o tubo de ensaio imóvel por três minutos ou até haver a separação do éter com o meio aquoso.
- 6 - Com o auxílio de uma microseringa retire 5 μ L de amostra, na parte constituída pelo éter e injete no cromatógrafo.
- 7 - As seguintes condições operacionais devem ser observadas:
 - coluna de vidro com dimensões de 6 ft x 4 mm de 15% SP1220/1% H_3PO_4 , com suporte de fase estacionária Chromosorb 100/120 W/AW (Supelco Inc. USA).
 - Temperatura da coluna - 115 °C

- Temperatura do detector - 160 °C
- Temperatura do injetor - 130 °C
- Velocidade do gás de arraste (He) - 50 mL/min
- Detector de Ionização de Chama (FID)

EQUIPAMENTOS

Balão de três bocas

Proveta de 500 mL

Balões volumétricos

Respirômetro de Warburg modificado

Registrador gráfico

Cilindro de N₂

Balança analítica

Beckers

Espátulas

Bastões de vidro

Coluna manométrica

Seringa de 10 mL

Vávula solenóide para liberação dos gases

TÉCNICA

- 1 - Preparar 1L de água de diluição com pH tamponado em 6,7.
- 2 - Preparar 1L de solução contendo 10% de acetato (utilizar acetato de sódio).
- 3 - Adicionar uma quantidade de lodo anaeróbio, no balão de 3 bocas, com o auxílio de proveta que resulte em uma concentração de SSV entre 2.000-4.000 mg/L.
- 4 - Adicionar um volume de água de diluição para elevar o volume total (lodo anaeróbio + água de diluição) a 450 mL.
- 5 - Utilizar parte da água de diluição para transferir quantitativamente o lodo anaeróbio da proveta para o balão.
- 6 - Borbulhar N₂ puro no balão para garantir uma atmosfera inerte (isenta de O₂) no interior do balão.
- 7 - Quando o N₂ é retirado, deve-se fechar rapida e convenientemente o balão. Deixar em

banho termostático a uma temperatura de 36 °C por, no mínimo, 6 horas (recomenda-se 24 horas) para aclimatar a biomassa.

8 - Zerar e ajustar o manômetro, registrador gráfico e verificar possíveis vazamentos.

9 - Adicionar um volume de acetato que represente 2.000 mgO₂/L e registrar o tempo no início do teste.

10 - Após, no mínimo, 24 horas registrar o número de picos por intervalos de tempo (1 hora).

Recomenda-se utilizar como velocidade do papel, no registrador gráfico, 5cm/hora.

11 - Utilizar o intervalo de tempo com o maior número de picos para calcular a atividade metanogênica, pela seguinte fórmula:

$$\text{Ativ. Metan.} = \frac{(\text{N}^\circ \text{ Picos/hora}) \times (\text{Vol. Gás/pico}) \times \% \text{CH}_4}{\text{SSV}}$$

O volume de gás por pico obtêm-se através de uma curva Pressão x Vol. Gás, obtida previamente para a coluna manométrica utilizada. A atividade metanogênica é expressa então como mLCH₄/mgSSV.h

ÁGUA DE DILUIÇÃO

KH ₂ PO ₄	1,5 g/L
K ₂ HPO ₄	1,5 g/L
NH ₄ Cl	0,5 g/l
Na ₂ S.7H ₂ O	0,05 g/L
Extrato de Levedura	0,2 g/L